

## PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND 50.

1. *Leuchterscheinungen in electrodlosen gasverdünnten Räumen unter dem Einflusse rasch wechselnder electrisher Felder;*  
*von H. Ebert und E. Wiedemann.*

(Im Auszuge mitgetheilt in den Sitzungsber. der Physik. Med. Soc. zu Erlangen am 8. Febr. 1892.)<sup>1)</sup>

(Hierzu Taf. I.)

Einleitung.

Die im Folgenden beschriebenen und discutirten Versuche sollen zur Aufklärung der noch sehr räthselhaften Leuchterscheinungen beitragen, welche verdünnte Gase aufweisen, wenn sie von electrischen Entladungen durchsetzt werden. In einer Reihe früherer Arbeiten haben wir hervorgehoben, dass der oscillatorische Charakter solcher Entladungen einen wesent-

1) Die Arbeit wurde mit Unterstützung des Elisabeth Thompson Fund in Boston ausgeführt. Wir danken den Verwaltern desselben auch an dieser Stelle für die uns erwiesene Liberalität. — Die hauptsächlichsten der im Folgenden mitgetheilten Erscheinungen sind bereits kurz in den Sitzungsberichten der Erlanger Societas Physico-Medica veröffentlicht; leider hat sich die definitive Publikation derselben etwas länger hingezogen, sodass unterdessen einige derselben unabhängig von uns, freilich unter wesentlich anderen Bedingungen, auch von anderer Seite erhalten und beschrieben worden sind. Meist wurde dabei einfach in der Weise verfahren, dass ein Oscillationen führender, etwa von den äusseren Belegen zweier Leydener Flaschen kommender Draht in einigen Windungen um das die verdünnten Gase enthaltende Gefäss herumgelegt wurde. Die von uns getroffene Anordnung weicht wesentlich hiervon ab und die Versuchsbedingungen sind bei uns einfacher und übersichtlicher. Wir gehen daher im Folgenden nicht auf diese später angestellten Versuchsreihen ein, wenn sie auch gelegentlich Aehnliches ergeben haben wie unsere Anordnungen.

lichen Antheil an der Ausbildung der in Entladungsröhren zu beobachtenden Erscheinungen haben muss.<sup>1)</sup>

Eine Probe auf diese Anschauung besteht offenbar darin, dass man ein verdünntes Gas solchen electricischen Oscillationen direct aussetzt; dabei bilden sich in der That die auch in gewöhnlichen Entladungsröhren auftretenden Erscheinungen aus, namentlich die charakteristischen Kathodenerscheinungen, das gewöhnlich „positive Lichtsäule“ genannte Gebilde, die Dunkelräume, unter besonderen Bedingungen auch Schatten etc.; ausserdem zeigt sich aber eine Reihe neuer Erscheinungen, die unter gewöhnlichen Versuchsbedingungen nicht oder doch nur schwach auftreten. Da man ferner bei Anwendung schon fertig ausgebildeter und sehr regelmässiger Oscillationen die Versuchsbedingungen besser in der Hand hat und klarer übersehen kann, als wenn man erstere erst in den Zuleitungen oder in der Röhre selbst entstehen lässt, von der dann jeder einzelne Theil wieder als Resonator wirkt, so empfahl es sich die Entladungserscheinungen unter diesen einfachsten Bedingungen genauer zu verfolgen. Dieser Aufgabe ist die folgende Arbeit gewidmet.

In den früheren obenerwähnten Abhandlungen haben wir eingehend die Bedingungen erörtert, die zunächst im Leiterkreise erfüllt sein müssen, damit ein verdünntes Gas überhaupt durch electricische Oscillationen zum Leuchten angeregt werde. Sodann wurden gewisse allgemeine Eigenschaften der die Gase einschliessenden Gefässe, sowie der Einfluss des Gasdruckes ermittelt, welche für das Auftreten des Leuchtens an sich maassgebend sind.

Wir wenden uns jetzt zur Besprechung der *einzelnen Erscheinungen*, die in verdünnten Gasen unter dem Einflusse der electricischen Oscillationen auftreten, und zwar zunächst für den Fall, dass die Gase in Räume *ohne Metallelektroden* eingeschlossen sind.

Um die Gase zum Leuchten zu bringen, stellten wir die sie einschliessenden Gefässe in dem electricischen Felde des Endcondensators einer Lecher'schen Leitercombination auf.

1) Vgl. H. Ebert und E. Wiedemann. Sitz. Ber. d. Physik.-Med. Soc. zu Erlangen, Sitzungen vom 14. Dec. 1891 und 8. Febr. 1892 u. Wied. Ann. 48. p. 549; 49. p. 1 u. p. 32. 1893.



Auf diese Weise war das Spannungsgefälle, welches sich durch das Gas hindurch ausglich, von vornherein ein für allemal fest bestimmt und wurde nicht von der Natur des Gases und dem Gasdrucke abhängig gemacht, wie es bei der gewöhnlichen Versuchsanordnung der Fall ist, wo Electroden bis zu solchen Potentialen geladen werden, dass ein Durchbrechen des Gases eintritt. Bei Auflegen von nur *einer* Brücke auf die Lecher'schen Drähte an geeigneter Stelle (Ueberbrückung des Hauptknotens) werden zwei vollkommen aufeinander resonirende Leiterkreise und maximale Potentialschwankungen an den Platten des Endcondensators erhalten. Wir haben früher gezeigt, dass infolge der sehr geringen Dämpfung hierbei eine grosse Anzahl wechselnder Ladungen von nahezu derselben Stärke aufeinander folgen und haben die ihnen entsprechenden Energiemengen der Grössenordnung nach berechnet. Diese in Perioden von ca.  $10^{-8}$  sec. wechselnden Feldspannungen regten bei uns die Gase zum Leuchten an.

#### I. Grundversuche.

Ehe wir zur Besprechung der Versuche im Einzelnen übergehen, möchten wir einige Betrachtungen und Grundversuche vorausschicken, welche eine allgemeinere Bedeutung haben und eine Reihe von Thatsachen vor Augen führen, auf die wir uns in der vorliegenden Arbeit öfters werden berufen müssen. Die Versuche sind sämmtlich leicht anzustellen und namentlich bei Benutzung des w. u. angegebenen sehr compendiösen kurzen Schliessungskreises bequem auch einem grösseren Auditorium vorzuführen. Zunächst galt es die *Vorgänge im Felde* in's Auge zu fassen und hier vor allem genauer die eigenthümliche Rolle hervorzuheben, welche verdünnte Gase, sobald sie zum Leuchten angeregt werden, in diesem spielen. Sodann wollen wir an einigen einfachen Versuchen das Verhältniss der neuen Entladungserscheinungen, die sich unter den von uns angewendeten Bedingungen entwickeln, zu den älteren erläutern; ferner wollen wir den Grundtypus der neuen Erscheinungen besprechen, weil wir uns dann bei der Beschreibung der Einzelercheinungen kürzer fassen können; hierbei werden die Begriffe Kathode und „positive Lichtsäule“ allgemeinere Bedeutung erhalten und wir wollen zum Schluss dieses einleitenden Abschnittes noch einige

Versuche anstellen, welche die Bedingungen für die Ausbildung dieser wesentlichsten Theile der Gasentladungen in ihrer allgemeinsten Fassung erkennen lassen.

#### Apparat.

Der Apparat war im wesentlichen der in Wied. Ann. 48. p. 553 beschriebene. Dass wir uns bei der Anregung der Röhren aller früheren Erfahrungen bedient haben (vgl. l. c. p. 565), braucht nicht besonders hervorgehoben zu werden. Bei manchen Versuchsreihen befand sich stets ein Anregerrohr an dem Condensator (vgl. Wied. Ann. 49. p. 38), nachdem wir uns überzeugt hatten, dass dies auf die Erscheinung ohne wesentlichen Einfluss war. In anderen Fällen wurde die Anregeröhre nach der Anregung fortgenommen. Sprachen die Röhren von selbst an, so wurde die Anregeröhre selbstverständlich fortgelassen.

Die Erscheinungen sind bei sehr verschiedenen Dimensionen der Condensatoren und des Drahtkreises untersucht worden; der grösste Theil der unten mitgetheilten Zahlen wurde bei folgenden Dimensionen des Systems erhalten (wegen der Bezeichnungen vgl. unsere Arbeit Wied. Ann. 48. p. 564. 1893):

$$\begin{array}{lll} f_1 = 30 \times 30 \text{ cm}^2 & L = 435 \text{ cm} & r_2 = 7,5 \text{ cm.} \\ e_1 = 2,0 \text{ cm} & b = 31,5 \text{ „} & \\ l = 4 \text{ „} & a = 0,05 \text{ „} & \end{array}$$

Die Länge der Lecher'schen Drähte betrug also nur etwas über 4 m; dadurch war die Ausführung der Versuche sehr bequem.

Noch viel compendiöser wird die ganze Versuchsanordnung, wenn man die Lecher'schen Drähte zu beiden Seiten der Brücke zu Spiralen aufwickelt. Wegen der veränderten Selbstinduction ist dann die Brückenstellung noch etwas zu ändern. Wir erhielten so die charakteristischen Erscheinungen mit einem Drahtkreise, dessen Länge nur 55 cm bei 27 cm langer Brücke betrug.

Die Platten  $T_1$  und  $T_2$  des Condensators bestanden in vielen Fällen aus Drahtnetz, welches über Messingdrahtringe gespannt war, sodass die Erscheinungen auch axial betrachtet werden konnten.

Bringt man die evacuirten Räume zwischen die Condensatorplatten, so zerfallen die Erscheinungen in verschiedene mehr oder weniger scharf voneinander abgegrenzte Theile, die durch Ebenen voneinander getrennt sind, welche den Condensatorplatten parallel liegen. Um die Ausdehnung dieser verschiedenen Gebilde bei verschiedenen Plattenabständen und Drucken zu messen, wurde hinter dem Endcondensator parallel zu seiner Axe ein Metallstab mit einer Millimetertheilung befestigt, an dem durch Zahnstange und Trieb ein Diopter verschoben werden konnte, dessen durch zwei dünne parallele Drähte bestimmte Visirebene dabei parallel zu den Ebenen der Condensatorplatten und damit parallel zu den Trennungsflächen der genannten Lichterscheinungen blieb. Der Stab war soweit von den Condensatorplatten entfernt, dass er ohne Einfluss auf die Erscheinungen war.

Ausser mit der l. c. p. 553 erwähnten *grossen Influenzmaschine* haben wir auch solche von mittlerer Grösse und kleine mit einer rotirenden Scheibe verwendet und die gleichen Versuchsergebnisse erhalten.

#### 1. Natur des Entladungsfeldes; Vertheilung der Energie in demselben.

##### a) Allgemeines.

Wie schon erwähnt, haben wir die verdünnten Gase in dem rasch und sehr gleichmässig wechselnden Spannungsfelde des Endcondensators eines Lecher'schen Leitersystems zum Leuchten gebracht. Bezüglich der Vertheilung der Energie in diesem Oscillationsfelde legen wir unseren Betrachtungen das Maxwell'sche Bild der in dem Condensatorfelde sich ausbildenden und verschwindenden Kraftröhren zu Grunde, von denen jede von einer positiven electrostatischen Einheit der Ladung der einen Platte zu einer entsprechenden negativen Einheit auf der anderen Platte geht. Niveauflächen, deren gegenseitiger Abstand der Einheit des Potentialgefälles entspricht, theilen diese Kraftröhren in Zellen, von denen jede eine halbe absolute Energieeinheit enthält. Die Anordnung dieser Energiezellen ergibt für die mittleren Theile des Condensators die XII. und für die Randpartien desselben, in denen wir ebenfalls viele Versuche angestellt haben (vgl. alle Versuche

eines später erscheinenden Abschnittes) die XI. Tafel von Maxwell's Treatise 2. Aufl. Bd. I. Von diesem Bilde sowie dem des Hrn. Poynting über die Ein- und Auswanderung dieser Energiezellen in das Feld, wenn Oscillationen auftreten, werden wir im Folgenden Gebrauch machen; dabei lassen wir zunächst ganz dahingestellt, worin der „Spannungszustand“ besteht, in den die einzelnen Theile des Feldes bei der Ladung des Condensators versetzt werden.

Der Gebrauch dieses Bildes der sich drängenden, zusammenziehenden und erweiternden Kraftröhren wird uns in vielen Fällen ermöglichen die Erscheinungen sehr kurz und anschaulich zu beschreiben. —

*a) Zug- und Druckspannungen im Felde; Beziehungen zur Feldenergie.* Um eine sehr merkwürdige Eigenschaft der leuchtenden Gase später erklären zu können, betrachten wir die Beziehungen der Zug- und Druckspannungen, welche in einem im dielectricischen Zwangszustande befindlichen Felde auftreten, etwas näher. Alle Kraftröhren suchen sich in ihrer Längsrichtung zu verkürzen; dadurch ziehen sie z. B. die positive und negative electriche Einheit, die an ihre Enden angeheftet sind, wie eine gespannte elastische Schnur gegeneinander, woraus sich die ponderomotorischen Kräfte der electrostatischen Ladungen der Körper erklären. In unserem Falle des Endcondensators ziehen sie sich zwischen die Platten desselben hinein. Diesem Bestreben in den Condensator sich hineinzudrängen wirkt aber eine Kraft senkrecht zu den Kraftlinien entgegen. Denn quer zu ihrer Längsausdehnung üben die Kraftröhren einen Druck auf einander aus, sie suchen sich zu erweitern und gegenseitig zu verdrängen. Gleichgewicht tritt ein, wenn nach jeder Richtung hin die Componenten der Zugspannungen in der Längsrichtung den Componenten der Querdrucke das Gleichgewicht halten. Quer zu jeder Kraftröhre wird senkrecht zu ihrer Oberfläche ein Druck  $P$  ausgeübt, der pro Flächeneinheit ist:

$$P \frac{\text{cm gr sec}^{-2}}{\text{cm}^2} = \frac{1}{8\pi} \left( F \frac{\text{cm}^{1/2} \text{gr}^{1/2} \text{sec}^{-1}}{\text{cm}} \right)^2$$

wo  $F$  die „Feldstärke“ an der betreffenden Stelle, d. h. der Po-

tentialgradient pro Längeneinheit, in der Richtung der Kraft-  
röhre gemessen, ist.

Um ein Urtheil darüber zu erhalten wie gross bei unseren Versuchen etwa dieser Druck ist, knüpfen wir an das numerische Beispiel an, welches wir in unserer früheren Arbeit, Wied. Ann. 49 p. 22, mitgetheilt haben. Dort erhielten wir noch deutlich wahrnehmbares Leuchten in einem Felde, in dessen homogenstem Theil die Feldstärke  $F = 0,1 \text{ cm}^{-1/2} \text{ gr}^{1/2} \text{ sec}^{-1}$  war. Folglich war hier der Druck  $P = 1/8 \pi \cdot 1/100 \text{ cm}^{-1} \text{ gr sec}^{-2} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ Dyne pro Quadratcentimeter}$ . Durch diesen Druck werden die Kraftröhren in den inneren Theil des Feldes hineingedrückt, falls dort die einer Kraftlinie entsprechende Energie verschwindet. Beiläufig bemerkt sei, dass dieser Druck etwa  $10^4$  bis  $10^5$  mal kleiner ist als die von uns verwendeten Gasdrücke in den evacuirten Räumen.

Dieser Druck steht, wie bekannt, in einer bemerkenswerthen Beziehung zu dem in jedem Volumenelemente enthaltenen Vorrath an Energie, zu der man gelangen kann ohne irgend eine bestimmtere Vorstellung über die Vorgänge einzuführen, welche das Medium im Polarisationszustand befähigen, diesem Ueberdruck quer zu den Kraftröhren das Gleichgewicht zu halten. Wir wollen direct an den bei unseren Versuchen vorliegenden Fall anknüpfen. Die Radien der kreisförmigen Platten des Endcondensators hatten wir mit  $r_2$  bezeichnet, ihren Abstand mit  $\epsilon_2$ ; die Capacität war daher auch bei Oscillationen nahe bestimmt durch  $C = r_2^2/4 \epsilon_2$ . Sind die Platten bis zu dem Potentiale  $+V$  resp.  $-V$  geladen, so sind auf den Platten die Electricitätsmengen  $+CV$  resp.  $-CV$  aufgehäuft, auf die Flächeneinheit im Inneren des Condensators würde, wenn der grösste Theil im Inneren angehäuft wäre, was wir bei der oben angezogenen Rechnung angenommen haben, daher die Menge  $V/4 \pi \epsilon_2$  kommen. Der Potentialgradient pro Längeneinheit oder die Feldstärke war  $F = V/\epsilon_2$ . In einem Kubiccentimeter ist also in dem Theile des Feldes, den wir angenähert als homogen betrachten dürfen, die Energiemenge von

$$T \frac{\text{cm}^2 \text{ gr sec}^{-2}}{\text{cm}^3} = \frac{1}{2} \cdot \frac{V}{4 \pi \epsilon_2} \cdot \frac{V}{\epsilon_2} \left( \frac{\text{cm}^{1/2} \text{ gr}^{1/2} \text{ sec}^{-1}}{\text{cm}} \right)^2 \text{ Ergs}$$

enthalten. Der rechtsstehende Ausdruck ist aber gerade gleich  $P$ , da wir  $V/\epsilon_2 = F$  gesetzt haben.

Der Druck  $P$  ist also auch gleich einer Energie  $T$  dividirt durch das Volumen  $V$ , in dem dieselbe enthalten ist; das Medium vermag dem Krafröhrendrucke zu widerstehen, vermöge der in ihm in jeder Volumeneinheit aufgehäuften Energie.

In dem oben p. 7 angezogenen Beispiele hatten wir früher schon, Wied. Ann. 49, p. 23. 1893, die Energie pro Volumeneinheit zu  $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ gr sec}^{-2} / \text{cm}^3$  bestimmt, also in der That der Grössenordnung nach vollkommen mit dem obigen Werth von  $P$  übereinstimmend, der sich ja auf die Einheit der Fläche bezog.

β) *Wanderung der Energiezellen.* Bei dem von uns angenommenen Bilde besteht der Vorgang der Ladung und Entladung des Condensators in einem Ein- und Auswandern der Krafröhren mit ihren Energiezellen.

Bei dieser Wanderung der Krafröhren bilden die Lecher'schen Drähte und die Condensatorplatten das Führende; die Energie gleitet an ihnen hin und wandert so abwechselnd aus dem Drahtkreis in den Condensator ein, als ob die Enden der Krafröhren an der Metalloberfläche festgehalten würden, eine Vorstellung, die schon Faraday mit seinen „tubes“ verband. Insofern sind die Condensatorplatten und namentlich ihre Ränder der Ausgangspunkt der Energie für die einzelnen Volumenelemente des Feldes.

Ist die Oscillation einmal eingeleitet, so haben für uns nur die Verhältnisse im Leiterkreise von der Brücke bis zum Endcondensator hin Bedeutung; alles verhält sich so, als ob ein anfangs geladener Condensator sich durch einen vollkommen metallisch geschlossenen Drahtkreis  $T_1, L_1, B, L_2, T_2$  Fig. 1 Taf. I oscillatorisch entladet. Dabei haben wir hier den Vortheil, dass wir keine Funkenstrecke im Kreise haben, durch welche stets allerlei Störungen herbeigeführt werden (vgl. unsere 2. Arbeit, Wied. Ann. 49, p. 7. 1893). Darum folgt auch eine grosse Anzahl von sehr nahe gleichen Ladungen aufeinander; die Dämpfung ist gering. Hierin liegt der Hauptvortheil bei der Verwendung solcher in einem völlig geschlossenen mit kleiner Capacität und relativ grosser Selbstinduction versehenen Kreise entstehenden Oscillationen z. B. gegenüber den namentlich von englischen Autoren zum Studium der Entladungsvorgänge benutzten Oscillationen in dem die



äusseren Belege zweier Leydener Flaschen verbindenden Drahte, deren innere Belege durch eine Funkenstrecke mit einander communiciren. Hier hat man grosse Störungen in dem Verlaufe der Oscillationen und sehr starke Dämpfung der Schwingungen; dazu kommt noch, dass bei den Leydner Flaschen sich Rückstandswirkungen geltend machen können; in der That finden sich in keiner der bezüglichen Arbeiten die sehr typischen und charakteristischen Erscheinungen erwähnt, die bei uns immer auftreten; auch durch vergleichende Versuche haben wir uns davon überzeugt, dass unsere Methode klarere Resultate liefert.

*γ) Art der Erregung der verdünnten Gase.* Da die Endcapacität bei allen unseren Versuchen klein ist, so befinden wir uns am Endcondensator immer sehr nahe dem (Spannungs-)Bauche der Oscillation, die Strömung ist in dem Bereiche, in dem wir unsere Versuche anstellen, immer gering. Hierauf beruht es, dass für unsere Verhältnisse lediglich die Vertheilung der *Spannungen*, die sich nach electrostatischen Gesetzen richtet, in Betracht kommt, nicht aber die Gesetze der Vertheilung der electricischen *Bewegungen*, wie sie sonst bei raschen Oscillationen maassgebend sind. Dies ist besonders hervorzuheben; wir arbeiten mit Oscillationen, trotzdem finden die Vertheilungsgesetze derselben in resp. auf den Leitern, wie sie u. a. von Stefan entwickelt worden sind, nicht ohne weiteres Anwendung auf die Platten, Kugeln, Ringe etc., die wir an den Enden der Lecher'schen Drähte anhängen oder in deren Nähe aufstellen. Nach den Stefan'schen Gesetzen drängen sich Oscillationen z. B. immer nach den scharfen Rändern der Leitermassen, die von ihnen ergriffen werden, oder Metalle üben Schirmwirkungen in Bezug auf Leitertheile aus, die von den Leitern ganz oder auch nur theilweise umhüllt werden, wie das besonders bei dem Hertz'schen Versuch des „electrodynamischen Vogelkäfigs“, bei dem ein Draht von einem System von Paralleldrähten umhüllt wird, klar hervortritt. Die genannten Discussionen über electricische Oscillationen, namentlich die Stefan'schen, beziehen sich aber wesentlich auf die Vertheilung der Stromdichte; bei den Berechnungen wird vorausgesetzt, dass die Längsdimensionen des Leiters gross sind im Vergleich zu den Querdimensionen.



Einige Versuche sollen daher zunächst die Beziehungen der von uns benutzten Anordnungen zu den bei diesen Untersuchungen benutzten klarstellen und zeigen, dass bei uns nur die wechselnden Spannungen in dem Gase, die mit dem Ein- und Austritt der Energiezellen zwischen den Condensatorplatten verbunden sind, die Ursache für die Erscheinungen sind und nicht etwa von dem Felde zwischen den Lecher'schen Paralleldrähten aus in das Gas eintretende electromagnetische Schwingungen, welche anderen Vertheilungsgesetzen folgen würden.

*Versuch 1.* Ein cylindrisches Rohr  $R$  (Fig. 2) mit senkrecht zur Axe an beiden Enden aufgekitteten Glasplatten wurde zwischen die beiden Condensatorplatten  $T_1$  und  $T_2$  gebracht und soweit evacuirt, dass es hell leuchtete. Neben  $R$  wurde dann eine ausgedehnte Metallmasse  $M$  zwischen  $T_1$  und  $T_2$  gebracht; das Leuchten verschwand nicht, gleichgültig wohin man  $M$  brachte, z. B. auch wenn sie schirmartig vor  $R$  gestellt wurde.<sup>1)</sup> Ja selbst wenn man die Metallmasse  $M$  durch einen Stanniolcylinder ersetzt, der den Glascylinder von allen Seiten umhüllt, tritt das Leuchten fast ebenso gut ein, wie wenn die Metallhülle nicht vorhanden ist. Der Cylinder aus Stanniol- oder Drahtnetz konnte dabei fast bis an die Condensatorplatten reichen, nur durften von ihnen keine Funken zu demselben überspringen.

Die Spannungen gleichen sich durch das Gas unbehindert aus und nur diese sind es, die das Gas zum Leuchten bringen.

*Versuch 2.* Ein Stanniolcylinder, der analog aussen um eine evacuirt Kugel gelegt ist und dessen Axe parallel der Axe des Condensators steht, übt keinen wesentlichen Einfluss auf die Erscheinungen aus. Das Gas in der Kugel leuchtet nach

1) Dass solche verhältnissmässig kleine Metallmassen auch in anderen Fällen nie vollkommen schirmen, liegt daran, dass sich infolge der auftretenden electrischen Oscillationen Spannungen an den Rändern ausbilden, die sich dann zum Theil auf der hinteren Fläche des Schirmes ausgleichen und hier von Neuem zur Entstehung von Schwingungen Veranlassung geben. Hierauf dürfte zum Theil das Ergebniss von Hrn. Voller (Verhandlungen des internationalen Electrotechnikercongresses. Frankfurt a. M. 1891. p. 21) beruhen, der hinter einer Blechtafel, durch die die Lecher'schen Drähte nicht isolirt gezogen sind, trotzdem lebhaft Schwingungen beobachtete.

wie vor, nur zieht sich die entstehende Lichtkugel etwas von den Wänden zurück, verwandelt sich also aus einer Kugel in eine Art Lichtcylinder. Dieser und der vorige Versuch zeigen, dass die Oscillationen nicht aus der Luft zwischen den Condensatoren, sondern von den Condensatorplatten zu dem Gase in dem betreffenden Gefässe gelangen, dass also die Metalloberflächen der Condensatoren das Führende, die Form der Erscheinungen bestimmende sind.

*Versuch 3.* Frühere Versuche hatten gezeigt, dass wenn man neben die Condensatorplatten ein leuchtendes Rohr aufstellt und zwischen Condensator und Rohr einen Metallschirm bringt, resp. das Rohr zwischen Condensator und Schirm aufstellt, dass dann das Leuchten erlischt; also eine Schirmwirkung stattfindet. Anders liegen die Verhältnisse, und gestalten sich die Erscheinungen, wenn man das Entladungsrohr  $R$ , zwischen die Condensatorplatten  $T_1$  und  $T_2$  stellt und Metallplatten  $M_1$  und  $M_2$  parallel zu den Platten desselben aufstellt (Fig. 3).

In diesem Falle bleibt das Leuchten vollkommen ungeändert; die Krafröhren setzen sich an der einen Seite der Platte  $M$  an und ziehen sich von den anderen aus durch das Gas; das Leuchten hört aber in dem Momente auf, wo man die beiden Platten  $M_1$  und  $M_2$  durch einen Draht  $D$  verbindet; denn dann ziehen sich die Krafröhren aus dem vom Gas eingenommenen Raume heraus und heften sich am Drahte an.

Dass die Gase in der That an den Stellen anleuchten, wo die Spannungen am stärksten variiren, nicht aber an den Stellen grösster Strömungsintensität (den Spannungsknoten) zeigt

*Versuch 4.* An ein 4 cm weites und 130 cm langes Rohr wurden conaxiale engere Ansätze angeschmolzen, in diese ein engeres Rohr gekittet und durch dieses einer der Lecher'schen Drähte zwischen primärem Condensator und Endcondensator geführt. Das weite Rohr wurde evacuirt. Befand sich dasselbe über einem Spannungsknoten, so leuchtete das Gas an den ihm entsprechenden Stellen nicht, dagegen leuchtete es an den benachbarten Stellen, wo die Spannungen schon wieder um gewisse Beträge schwankten. Um die Erscheinungen

scharf zu erhalten, ist es nöthig, die anderen zu demselben System gehörigen Knoten zu überbrücken.

Dieser Versuch entspricht dem von Hrn. L. Arons<sup>1)</sup> angestellten, bei dem beide Lecher'schen Drähte durch ein evacuirtes Rohr gezogen wurden; das Leuchten stellte sich nur an den Stellen ein, an denen die stehende electromagnetische Bewegung Spannungsbäuche aufwies.

δ) *Das Spiel der Oscillationen.* Wir erhalten mit Rücksicht auf diese Thatsachen und auf Grund der Vorstellungen, die von Faraday angebahnt, von Maxwell, Hertz, Poynting weiter ausgebaut worden sind, folgendes Bild für die Vorgänge in unserem Felde: Sind die Platten auf die maximalen Potentiale geladen, so spannen sich die Kraftröhren zwischen ihnen aus, bei geringen Plattenabständen zum grössten Theile durch den Zwischenraum hindurch (vgl. Fig. 1), bei grösseren Abständen drängen sie sich mehr und mehr aus dem Innern des Condensators heraus, das Feld hört auf, angenähert homogen zu bleiben. Bei sehr weiten Plattenabständen, oder dann, wenn wir nur eine Platte verwenden und den anderen Lecher'schen Draht in grosser Entfernung davon blind enden lassen, strahlen sie sehr nahe in gleicher Weise von beiden Seiten der Platte und namentlich dicht von ihren Rändern nach allen Seiten hin aus. Die gesammte Energie ist in Form dielectrischer Spannung im Felde aufgehäuft.

Unmittelbar, nachdem das Maximum der dielectrischen Spannung erreicht ist, dehnen sich aber die Kraftröhren quer zu ihrer Längsrichtung aus, sie erweitern sich und schieben sich aus dem Condensatorfelde heraus; es tritt Strömung ein, ein Theil der Spannungsenergie wird in magnetische Energie verwandelt, die Enden der Kraftröhren gleiten an den Drähten  $L_1$  und  $L_2$  (Fig. 1) hin und streben der Brücke  $B$  zu; der Condensator wird allmählich entladen. Sind die Potentiale der Platten bis auf 0 gesunken, so ist alle Spannungsenergie in electromagnetische (kinetische Energie) verwandelt; ein Theil derselben wird von der Drahtoberfläche her in Energie „ungeordneter“ Bewegung, d. h. in Wärmebewegung des Drahtmaterials verwandelt, namentlich bei  $B$ , wo die Strömung am stärk-

1) L. Arons, Wied. Ann. 45. p. 553. 1892.

sten ist (Spannungsknoten = Strömungsbauch); ein anderer Theil geht bei  $B$  infolge von Abschnürung gewisser Theile der Kraftrohren<sup>1)</sup> als electromagnetische Strahlung in den Raum hinaus verloren. Dass beide Verluste zusammen genommen nicht erheblich sind, zeigen die geringen Werthe der Dämpfung, die wir in diesem Falle gefunden haben. Der grösste Theil der Kraftrohren geht also in den Condensator zurück, nachdem er bei  $B$  eine Reflexion erlitten hat, doch so, dass jetzt die Kraftrohrenenden, die vorhin an  $L_1$  aus dem Condensator herausgeglitten sind, jetzt an  $L_2$  hin zum Condensator zurück gleiten: es erfolgt die Umladung des Condensators. Die Kraftrohren drängen sich wieder zusammen, in jedem Volumenelement nimmt die Spannung wieder zu, bis das Maximalpotential erreicht ist. Dann erfolgt wieder ein Auswandern der Kraftrohren und so fort, jedenfalls tausende von Malen, ohne dass die Energie verschwindend klein geworden ist, wie sich aus den von uns früher gefundenen Zahlen für das logarithmische Decrement ergibt. Dabei können wir für Aus- und Einwandern, Verbreitern und Verengern der Kraftrohren auch sagen: Nachlassen oder Zunehmen des Zwangszustandes, der Spannung oder dielectricischen Polarisation, des „stress“ bei Maxwell.

b) Das Verhalten verdünnter Gase in dem Oscillationsfelde.

a) *Einfluss der Energieschwankungen im Felde.*

Bringen wir ein verdünntes Gas in den Raum, wo elektrische Kraftrohren aus- und einwandern, sich erweitern und zusammendrängen, so bemerken wir, dass das Gas leuchtet. Dabei sind für das Anleuchten zunächst die Grenzen maassgebend, innerhalb deren der Energievorrath pro Volumeneinheit auf- und abschwankt. Dies zeigt unter anderem der folgende

*Versuch 5:* Die Platten des Endcondensators werden ziemlich weit voneinander (weiter als ihr Durchmesser beträgt) entfernt. Bringt man zwischen die Platten eine electrodosenlose, evacuirte Röhre senkrecht zur Condensatoraxe in die Nähe der einen oder der anderen Platte, so leuchtet sie sehr hell, in der Mitte zwischen beiden Platten nur sehr schwach oder gar nicht. In der Nähe der Platten ist infolge der Convergenz

1) Vgl. H. Hertz, Wied. Ann. 36. p. 12. 1889.

der Kraftrohren nach diesen hin die Energieänderung pro Cubikcentimeter stärker als in der Mitte des Condensators.

Die Lichterscheinung in gasverdünnten Räumen kann sich unter diesen Verhältnissen in genügend weiten Röhren sogar über sehr lange Strecken verbreiten.

*Versuch 6:* Die vom primären Condensator abliegenden Theile der einmal überbrückten Zuleitungsdrähte wurden divergirend weiter geführt. Sie endeten in zwei grossen kreisförmigen Blechscheiben, die etwa in  $3\frac{1}{2}$ —4 m Entfernung einander parallel gegenüber standen. Zwischen dieselben wurde ein evacuirtes, 3 m langes, 3,2 cm weites Rohr mit ebenen durch Glasplatten verschlossenen Endflächen gebracht; diese Endflächen standen parallel zu den Ebenen der Blechscheiben, aber so, dass sie dieselben nirgends berührten. Sowohl wenn keine Brücke übergelegt wurde, als auch mit einer Brücke leuchtete bei lebhaftem Gang der Maschine und hinlänglich grosser primärer Funkenstrecke das Rohr sehr hell. Verkleinerte man die primäre Funkenstrecke, so zog sich das Licht nach den Enden der Röhre, d. h. nach den Condensatorplatten hin zurück und der mittlere Theil wurde dunkel.

Dies zeigt, dass ein Anleuchten des Gases nur dann stattfindet, wenn die Energie zwischen hinreichend weiten Grenzen hin- und herschwankt.

In einzelnen Fällen schienen bei diesem Versuche etwa 10 cm breite, aber sehr unstete Schichten aufzutreten, eine Erscheinung, die noch weiter zu untersuchen ist.

Hierdurch ist gezeigt, dass man auch ausgedehnte Räume ganz mit den electrischen Oscillationen erfüllen kann; wo in einem von Oscillationen erfüllten Felde ein Vacuum hergestellt wird, fangen die zurückgebliebenen Molecüle, die jetzt weniger häufig zusammenstossen, an zu leuchten, wenn sonst die Bedingungen günstig sind.

Dazu kommt hier als wesentlich unterstützender Einfluss das weiter unten eingehender discutierte Verhalten der erregten Gase, die Kraftrohren zu sich hineinzuziehen. Während zunächst die Kraftrohren bei so weiten Plattenabständen, wie den hier angegebenen, beinahe so divergiren, als ob die andere Platte gar nicht vorhanden wäre, ziehen sie sich, sowie das Leuchten beginnt, in das Gas hinein und führen so eine genügende

Menge Energie auch *den* Theilen des Gasraumes zu, in denen die Energie pro ccm bei gewöhnlicher electostatischer Vertheilung fast unmerklich gering sein würde.

Als wesentliche und allgemeinste Bedingungen des Anleuchtens finden wir also zunächst, dass sich die durch das Gas hindurchziehenden Energiezellen erweitern und quer durch dasselbe hindurchschieben, wieder eintreten u. s. f., und zwar muss dies schnell, bei uns etwa mit der Periode  $10^{-8}$  sec. geschehen.<sup>1)</sup> Dass übrigens allgemein bei Spannungen und Entspannungen ein Aufleuchten stattfindet, wenn nur die Potentiale, also der eigentliche Zug oder Zwang („stress“) genügend hoch sind, zeigen die Versuche von Tesla. Statt das Feld variiren zu lassen, kann man auch den evacuirtten Gasraum durch ein Feld von bestimmter Vertheilung sich bewegen, z. B. eine Röhre rotiren lassen, wie es Hr. Lehmann gethan hat; das Gas leuchtet dann an, aber ohne die charakteristische Sondernung und Anordnung der einzelnen Lichtgebilde zu zeigen.

*Versuch 7:* Kommt man mit einer evacuirtten electrodenlosen weiten Röhre von aussen her in das Spannungsfeld, so leuchtet sie ganz plötzlich an und zwar, wenn Rohr und Condensatoraxe parallel sind und der Condensator nicht zu eng ist, durch das ganze Rohr hindurch gleichmässig; die Helligkeitssteigerung, die man durch weiteres Annähern der Röhre an den Condensator herbeiführen kann, ist verhältnissmässig gering. Wenn also an einer Stelle nur die Bedingungen des Leuchtens erfüllt sind, so wird die ganze Gasmasse plötzlich in den Leuchtprocess hineingezogen, was für die Erklärung desselben von grosser Bedeutung ist (vgl. w. u.).

*β) Grenzen der Anregbarkeit verdünnter Gase.* Bei verhältnissmässig hohen Drucken (etwa 1–10 mm), d. h. bei einer relativ grossen Anzahl von Molecülen in der Volumeneinheit, ist das Leuchten sehr hell und zeigt für die verschiedenen Gase verschiedene Farben mit den charakteristischen Spectren; Wasserstoff giebt hier bei der geringen Energiemenge, welche zur Anregung nöthig ist, immer das Bandenspectrum. Sinkt der Druck, so wird die gesammte Lichtemission geringer,

1) Ueber die speciellen Bedingungen vergleiche unsere früheren Arbeiten namentlich Wied. Ann. 48. p. 565. 1893.



die Farbe geht bei allen Gasfüllungen zuletzt in ein blasses Weiss über; das Spectroskop zeigt, dass nur noch der unvermeidliche Quecksilberdampf das Leuchten übernimmt. Soweit die bisherigen Versuche reichen, kann das Leuchten bis zu den niedrigsten mit der Quecksilberluftpumpe überhaupt erreichbaren Drucken erhalten werden, sofern alle Störungen fern gehalten werden; wir lernen im folgenden Versuch eine Ursache kennen, welche in engen Gefässen sehr bald das Licht erlöschen lässt.

*Versuch 8:* An den beiden Armen (Fig. 4) eines *T*-Stückes waren zwei Kugeln  $K_1$  und  $K_2$  von resp. 8 und 3 cm Durchmesser so angesetzt, dass sie durch Drehen des Schriffes *S* abwechselnd zwischen die Platten des Condensators gebracht werden konnten. Die letzteren wurden stets bis fast an die Kugeln unter gleichzeitigem Verstellen der Brücke geschoben. Die kleine Kugel erlosch beim Evacuiren bei einem Drucke, bei dem die grössere noch hell leuchtete. Brachte man die grössere Kugel zwischen die Condensatorplatten, so setzte sich das Leuchten durch das Ansatzrohr *B* bis in die kleine Kugel fort. Das Gas in derselben leuchtete also, sobald es sich nicht gerade zwischen den beiden Condensatorplatten befand. Es ist dies ein deutlicher Beweis dafür, dass nicht in dem zu niedrigen Drucke die Ursache für das Erlöschen des Lichtes lag, sondern in Vorgängen, die von den den Condensatorplatten zunächst liegenden Stellen des Gasraumes ausgehen.

Je weiter die Gefässe sind, bei um so tieferen Drucken findet ein Leuchten statt und zwar dann bei allen Brückenstellungen. Die dabei oft sehr geringen Energiemengen, welche dem Gase zugeführt werden, genügen, um die wenigen noch vorhandenen Molecüle zum Anleuchten zu bringen, die ausserdem hierzu um so geeigneter sind, je länger sie sich auf der freien Wegstrecke befinden (vgl. Wied. Ann. 49. p. 46. 1893).

*γ) Ablenkung der Kraftströme.* Treten die Kraftströme durch die Glaswand unserer Gefässe in das Innere der gasverdünnten Räume ein, so erfahren sie in der Wand in Folge der geänderten Dielectricitätsconstante eine Ablenkung, wir können aber annehmen, dass sie im Gas zunächst, d. h. so lange das Gas nicht leuchtet, gerade so verlaufen als ob auch hier Luft vom Drucke der umgebenden Zimmerluft vorhanden



wäre. Da die Wände innen und aussen parallele Begrenzungsflächen haben, so wird auch die in ihnen nach dem Gesteze  $tg\alpha = ktg\beta$  erfolgende Ablenkung<sup>1)</sup> ausser an den unstetig gekrümmten Stellen keinen merkbaren Einfluss haben. Dagegen waren Besonderheiten im Innern aller Kanten, also z. B. an den inneren Rändern der durch ebene Endplatten geschlossenen Cylinder, der kastenförmigen Glasgefässe, die wir weiter unten verwenden, von vornherein zu erwarten.

c) Einfluss des Leuchtens der verdünnten Gase auf die Vertheilung der Feldenergie.

Sowie die verdünnten Gase beginnen unter dem Einfluss der wechselnden Feldspannungen zu leuchten, „anzusprechen“, wie wir sagen wollen, so ändert sich die Vertheilung der Energiezellen sehr wesentlich. Es ist als ob plötzlich in dem Spannungsfelde ein Leiter von bestimmter Form entstanden wäre, wie wir dies in den früheren Arbeiten, namentlich Wied. Ann. 49 p. 32. 1893, eingehend erörtert haben. Es werden dann mitten im Felde Stellen geschaffen, an denen Spannungsenergie des Feldes in andere Energieformen, vor allem auch in solche der Leuchtbewegungen transformirt wird; ähnlich wie an einem in das Feld gebrachten Leiter eine Transformation in Wärme beim Aus- und Einwandern der Energiezellen stattfinden würde. Da diese Phänomene zum Theil offenbar eine gewisse Zeit andauern (vgl. w. u.), so sind schon vor der Neuladung des Condensators durch die nächste Oscillation gewisse Bedingungen im Felde gegeben, welche für die Energievertheilung und damit auch den Weg der einwandernden Energiezellen von maassgebender Bedeutung sind, da sich zeigt, dass vornehmlich diejenigen Parteen des Feldes zu der genannten Absorption befähigt sind, wo diese schon in bestimmtem Grade stattgefunden hat. Wir werden im Folgenden vielfach Beispiele eigenthümlicher Vertheilung der Lichtsäulen antreffen, die nur hierdurch erklärlich werden. Wir müssen daher festhalten: Ein Condensatorfeld, in dem sich ein Glasgefäss mit einem verdünnten Gase befindet, das nicht leuchtet, zeigt im allgemeinen den gewöhnlichen Krafröhrenverlauf und wird durch die oben angeführten Diagramme Maxwell's sehr an-

1) Vgl. G. Wiedemann, *Electricitätslehre*. 4. p. 1128. 3. Aufl. 1885.

genähert dargestellt; sowie das Gas „anspricht“ ändert sich der Kraftröhrenverlauf ziemlich bedeutend und zwar nicht nur im verdünnten Gase selbst, sondern auch im ganzen Felde, wie unsere früheren Versuche zeigen<sup>1)</sup>; dies ist auch noch nach einer, wenn auch nur kurzen Zeit nach der ersten Erregung der Fall.

Diese Veränderung der Energievertheilung in dem electrischen Felde durch ein leuchtendes Gas erfolgt nun in zweierlei Weise:

1) *Die Kraftlinien drängen sich quer zu ihrer Längsrichtung zu dem leuchtenden Gase hin*; der Grund liegt in dem durch die Strahlung des Gases bedingten Energieverluste.

2) *Die Kraftlinien heften sich an die Valenzladungen der im Gase dissociirten Molecüle an*; dadurch werden sie in der Längsrichtung in das Gas hineingezogen und ihre Energie zu entfernten Theilen desselben geführt.

Wir werden zeigen, dass sich hierdurch eine grosse Reihe eigenthümlicher Erscheinungen, die die verdünnten Gase in unseren Oscillationsfeldern aufweisen, erklären; wir wollen daher beide etwas ausführlicher erläutern und durch entsprechende Rechnungen und Versuche stützen.

d) Umwandlung der Feldenergie in Leuchtenergie und dadurch bedingte Eigenschaften der Gase als Leiter.

a) *Vergleichung der Grösse der Energie im Felde eines Condensators und der vom leuchtenden Gase ausgestrahlten Energie*. Es fragt sich: Wie lässt sich dieses eigenthümliche Verhalten der leuchtenden Gase, die Energiezellen zu sich hinzuziehen und dadurch wie ein Leiter im Felde zu wirken, erklären? Können wir in dem Leuchtprocess der Gase eine Ursache finden, die dieses Eingreifen eines leuchtenden Gases in den Energieverlauf des Feldes erklärt, wie es ausser den hier angeführten Versuchen besonders bei den in unserer letzten Arbeit eingehend beschriebenen Schirmwirkungen der mit leuchtenden Gasen erfüllten Röhren hervortritt.

Wir haben oben p. 7 näher ausgeführt, wie die in einer Kraftröhre enthaltene Energie sie befähigt, ihre Gestalt dem

1) H. Ebert und E. Wiedemann, Wied. Ann. 49. p. 24. 1893.

Seitendrucke der umgebenden Kraftröhren gegenüber zu bewahren. Nehmen wir diese Energie fort, so muss der Seitendruck  $P$  die Kraftröhre verengern und sie vollständig aus dem Felde entfernen; denn es war  $P$  gleich der Energie  $T$  dividirt durch das Volumen  $V$ , nimmt  $T$  ab, so muss auch  $V$  abnehmen, wenn  $P$  gleich bleiben soll. Beginnt das Gas innerhalb einer bestimmten Kraftröhre in Folge der dort aufgehäuften Energie, die wir uns im Anschluss an Maxwell's erste Theorie<sup>1)</sup> etwa in der Form von kinetischer Energie daselbst vorhanden denken, zu leuchten, so tritt eine Energieverminderung ein; das Gas strahlt Energie aus, die ihm aus dem Energievorrath des Feldes immer wieder ersetzt wird. Es fragt sich: Ist die durch die Strahlung bedingte Energieabgabe wirklich ausreichend, um die angedeutete Wirkung hervorzubringen? Um diese Frage zu beantworten, müssen wir uns ein Urtheil zu verschaffen suchen, wie gross die Energiemenge ist, welche während einer Halbschwingung pro Kubikcentimeter von dem leuchtenden Gase ausgestrahlt wird. Ist diese Energiemenge commensurabel mit der Energie, welche infolge der Oscillation in einem Kubikcentimeter des Feldes während einer Halbschwingung auftritt, so muss die Strahlung die genannte Wirkung wirklich hervorbringen und der Einfluss des Gases auf das Feld ist erklärt.

Die Berechnung des Strahlungsverlustes unter den von uns benutzten Bedingungen, wenigstens angenähert der Grössenordnung nach, durchzuführen gestatten die absoluten Strahlenbestimmungen, welche einer von uns<sup>2)</sup> schon vor längerer Zeit für den Natriumdampf durchgeführt hat. Hiernach ist das gesammte Emissionsvermögen des Natriums, d. h. die von 1 g Natrium in den beiden gelben Linien in der Bunsen'schen Flamme ausgestrahlte Energiemenge gleich 3210 Grammcalthorien pro Secunde. Wir haben uns durch besondere Versuche davon überzeugt, dass die Helligkeit des von unseren leuchtenden Gasen ausgesandten Lichtes mit dem einer Bunsenflamme, in der ein Natriumsalz verdampft, commensurabel ist. Dazu haben wir neben ein bis auf ca.  $\frac{1}{1000}$  Atmosphäre ausgepumptes Rohr

1) J. Maxwell, Phil. Mag. (4) 21. p. 161, 281 u. 338. 1861.

2) E. Wiedemann, Wied. Ann. 37. p. 177. 1889.

zwischen den Condensatorplatten die Natriumflamme gestellt und das Licht derselben durch Rauchgläser abgeschwächt. Bei diesen Vergleichen muss man im Auge behalten, dass das Gas nur während eines Bruchtheiles der Zeit leuchtet, nämlich nur während der Dauer der Entladungen oder auch nur eines Theiles der Oscillationen einer jeden Entladung, nicht aber in der Zwischenzeit; denn zwischen den einzelnen Entladungen des primären Condensators, von denen ca. 300 in der Sec. erfolgten, war das Gas völlig dunkel, wie Versuche mit einem rotirenden Spiegel ergaben. Das Natriumsalz in der Bunsenflamme leuchtet dagegen dauernd. Wir schätzten die Emission des Gases etwa zu 0,1 von der des Natriums; genauere Bestimmungen waren nicht nöthig, da es nur auf Feststellung der Grössenordnung ankam.

Wir legen diese Zahlen zu Grunde. 1 g Natrium strahlt  $3,2 \cdot 10^3$  cal oder  $1,3 \cdot 10^{11}$  Ergs / Sec. aus. Da Natriumdampf (Moleculargewicht 23) rund 0,8 mal so schwer als Luft (Moleculargewicht 28,9) von der gleichen Temperatur und unter demselben Druck ist, und 1 ccm Luft bei Zimmertemperatur und 760 ca.  $1,3 \cdot 10^{-3}$  g wiegt, so würde 1 ccm Natriumdampf unter den gleichen Bedingungen ca.  $1,04 \cdot 10^{-3}$  g wiegen und bei einer Verdünnung von 1/1000 Atmosphäre  $1,04 \cdot 10^{-6}$  g. Dies sind aber nahezu die Bedingungen unter denen das Gas leuchtet, denn wir dürfen annehmen, dass seine Temperatur in den weiten Räumen trotz seines hellen Leuchtens unter dem Einflusse der Entladungen nicht sehr hoch ist.<sup>1)</sup>

1 ccm Natriumdampf würde also unter den genannten Bedingungen einen Strahlungseffect aufweisen von  $1,04 \cdot 10^{-6} \times 1,3 \cdot 10^{11} = 1,35 \cdot 10^5$  Secundenergs. Während einer Halbschwingung, deren Dauer wir zu rund  $10^{-8}$  Sec. annehmen können, würde das Natrium also  $1,35 \cdot 10^{-3}$  Ergs ausstrahlen. Wir schätzten die Strahlung unseres Gases zu  $\frac{1}{10}$  von der des Natriums; eher dürfte sie noch grösser sein. Wir finden also:

*Durch unser leuchtendes Gas werden während jeder Halbschwingung mindestens ca.  $1,35 \cdot 10^{-4}$  Ergs Energie nach allen Seiten aus jedem Kubikcentimeter fortgestrahlt.*

Für einen Fall, bei dem die Feldenergie freilich besonders

1) Vgl. E. Wiedemann, Wied. Ann. 6. p. 298, 1879.

klein war<sup>1)</sup>, berechneten wir oben, die in jedem Kubikcentimeter des Feldes während einer Halbschwingung auftretende Energie zu  $3,5 \cdot 10^{-4}$  Ergs.

*Der vom Gase durch Strahlung zerstreute Antheil an Energie ist also vollkommen commensurabel mit dem, der überhaupt in dem Felde auftritt. Das Leuchten eines Gases ist also eine vollkommen hinreichende Ursache für Verminderungen des Druckes in den Kraftröhren und damit für Verschiebungen der Kraftröhren in dem Felde, da dadurch die im Innern einzelner derselben vorhandene Energie verausgabt wird.*

Es könnte sogar scheinen, als ergäbe sich aus dem relativ grossen Betrage, den die Strahlung gegenüber der gesammten Feldenergie überhaupt hat, eine gewisse Schwierigkeit; es könnte scheinen als müssten hierdurch die Schwingungen sehr rasch gedämpft werden, was jedoch nicht der Fall ist (vgl. Wied. Ann. 49. p. 20. 1893). Dabei ist aber folgendes zu beachten: erstens nimmt das leuchtende Gas immer nur einen kleinen Theil des Feldes ein; würde dasselbe selbst den ganzen Raum zwischen den Condensatorplatten erfüllen, so blieben doch immer noch die ausgedehnten Randpartien übrig, die nicht mit leuchtendem Gas erfüllt sind; und bei den grossen Plattenabständen, die wir verwenden, liegt weitaus der grösste Theil der Energie selbst beim Maximum der Ladung ausserhalb des Plattenzwischenraumes. Zweitens haben wir in dem ganzen Leitersystem, namentlich aber in dem primären Condensator, der ja mit unserem System fortwährend verbunden bleibt, gewissermaassen ein Energiemagazin, aus dem eventuelle Verluste immer wieder gedeckt werden. Die in dem Kreise  $S_1, L_1, B, L_2, S_2$  Fig. 1 Wied. Ann. 48. p. 555. 1893 lange fort-dauernde Schwingung regt den resonirenden Kreis  $T_1, L_1, B, L_2, T_2$  immer wieder an. Die Capacität des Endcondensators ist aber (bei uns) immer klein gegen die des Hauptcondensators, daher eine nahezu ungeänderte Dämpfung in dem Endkreise, wenn auch in diesem ein Gasraum fortwährend Energie aufnimmt und ausstrahlt. Die Verluste an electromagnetischer Strahlung und Wärme in der Umgebung der Brücke  $B$  sind wahrscheinlich viel grösser.

1) H. Ebert und E. Wiedemann, Wied. Ann. 49. p. 23. 1893.

Dass aber wirklich der Betrag, den ein leuchtendes Gas dem Felde entzieht, nicht verschwindend klein ist, zeigte der Versuch, mit dem gegabelten Lecher'schen Drähten und den beiden einander parallel geschalteten Endcondensatoren in unserer früheren Arbeit (Wied. Ann. 49. p. 24. 1893).

β) *Definition der Eigenschaften eines Gases als Leiter.*

Nach der eben vertretenen Ansicht haben wir ein „leuchtendes Gas“ aufzufassen als einen Körper, in dem fortwährend electriche Feldenergie in eine andere Energieform (hier Strahlung) transformirt wird; als nothwendige Folgeerscheinung hiervon sehen wir die Kraftröhren sich gegen das Gas hin zusammenziehen und in dieses hineinwandern. Hierdurch ist ein leuchtendes Gas parallel gestellt einem gewöhnlichen Leiter; denn die gesammte Leiterreihe eines geschlossenen, galvanischen Stromes ist zu definiren als ein zweifach zusammenhängendes System von Körpern, in denen fortwährend Feldenergie in eine andere Energieform (hier Wärmebewegung) transformirt wird; die Kraftröhren ziehen sich um den Leiter zusammen, die Energiezellen wandern von allen Seiten her in den Leiter ein, wie dies Hr. Poynting näher ausgeführt hat.

Hierin besteht also eine vollkommene Analogie eines leuchtenden Gases mit einem gewöhnlichen Leiter, und in diesem Sinne möchten auch wir von einer „Leitfähigkeit eines leuchtenden Gases“ sprechen.

- e) Electriche Eigenschaften dissociirter Gase und dadurch bedingtes Hineinziehen von Kraftröhren in ein leuchtendes Gas.

α) *Die charakteristischen Erscheinungen.* Noch in ganz anderer Weise als den Seitendruck der Kraftröhren vermindern wirkt ein leuchtendes Gas auf die Energievertheilung des Feldes verändernd ein: Bringen wir einen Theil eines ausgedehnten, röhrenförmigen evacuirten Raumes in das Feld, so folgt die Energie dem leuchtenden Gase und das Leuchten erstreckt sich dadurch weit in Theile des Feldes hinein, in denen ohne eine solche Vermittelung schon leuchtender Gase ein Anleuchten sicher nicht stattfinden würde; wir haben also hier ein Hineinziehen von Kraftröhren *längs* ihrer Erstreckung und ein Anheften ihrer sonst an den Condensatoren



liegenden Enden an entfernte Teile des Gases. Um die Erscheinungen klar hervortreten zu lassen, beschreiben wir zunächst einige Versuche:

*Versuch 9:* Ein 175 cm langes Rohr von 1,3 cm lichter Weite wurde an die Pumpe angeschmolzen, dasselbe neben den Condensator gestellt und beide Condensatorplatten ( $r_2 = 10$  cm) ungefähr in der Mitte an die Röhre angelegt. Bei hohen Drucken sieht man an den Berührungsstellen der Platten zunächst blaue Glimmlichtbündel, zwischen denen sich, durch dunkle Räume getrennt, die röthliche Lichtbrücke ausspannt (vgl. w. u. p. 40). Nach aussen setzen sich zunächst gleichfalls durch dunkle Räume von den Glimmlichtstrahlen getrennt, röthliche Lichtsäulen an, die in das Gas hinein sich verbreiten. Die Länge  $l$  dieser Lichtsäulen haben wir gemessen. Die Länge des ganzen Lichtgebildes sei  $L$ . Bei abnehmenden Drucken dehnt sich die Lichtsäule aus, wobei zugleich die Dunkelräume weniger scharf werden; es treten die weiter unten erwähnten Einschnürungen in der Nähe der Platten ein etc.

Die Länge  $L$  der Lichtsäule hängt dabei nur in geringem Maasse von der Entfernung der Condensatorplatten vom Rohr ab; entfernt man sie von demselben, so verkürzt sich die Lichtsäule, aber nicht um sehr viel; ebenso ist die Länge  $\sigma$  der primären Funkenstrecke nur von geringem Einfluss; bei grossen Funkenstrecken schiesst die Lichtsäule gelegentlich über die mittlere Erstreckung hinaus, diese selbst ist aber wesentlich durch den Druck bestimmt. Bei Aufhebung der Brücke ist in allen Fällen die Lichtsäule kürzer und unsteter als mit Brücke. Die Abhängigkeit vom Druck lässt die folgende Tabelle erkennen:

$r_2 = 10$ cm		$\sigma = 0,3$ cm	
$r_2 = 12$ "			
$p = 8,37$ mm	$l = 4$ cm	$L = 20$ cm	
1,57	15,5	43	
0,54	26,5	65	
0,19	37	86	
0,091	41,5	95	
0,023	43	98	

Man sieht, wie sich die Ausdehnung der Leuchterscheinungen bei abnehmendem Drucke asymptotisch einem Grenzwert nähert. Bei dem letzten Druck zeigte das Spectroskop nur noch Quecksilberlinien.



Bei *sehr* niederen Drucken sind bei anliegenden Platten die Kathodenerscheinungen sehr kräftig ausgebildet; beim Entfernen der Platten verschwinden sie mehr und mehr, gleichzeitig wird aber die Lichtsäule etwas länger. Offenbar wird dann eine gewisse Energiemenge zum Anregen entfernter Rohrtheile verwendet, die im ersten Falle in den Kathodenbewegungen verbraucht wird. Die Länge der Lichtsäule wird durch die Menge der zugeführten Energie einerseits und dem namentlich durch den Druck bestimmten Verbrauch an Energie in der Lichtsäule, d. h. die Absorption, welche dieselbe ausübt, andererseits bestimmt. In der That hat sie namentlich bei niederen Drucken ganz das Aussehen eines Lichtstrahles, der in eine Substanz eindringt und diese zur Fluorescenz erregt. Nach den Ausführungen Wied. Ann. 10. p. 245. 1880 sind beide Processe in der That nahe miteinander verwandt.

Hierher gehören auch die Erscheinungen, wo die Lichtsäule von einem weiteren Rohre aus in ein engeres vordringt. Wir haben schon früher (Wied. Ann. 48. p. 566. 1893) erwähnt, dass enge Röhren an sich gar nicht oder nur sehr schwer ansprechen; stehen sie aber mit weiteren, leicht anregbaren Röhren in Verbindung, so dringt von diesen aus die Lichtsäule leicht auch in die engeren Röhren vor. Dies findet z. B. auch bei den verhältnissmässig engeren Ansatzröhren aller der weiten kugel-, cylinderförmigen oder parallelepipedischen Räumen statt, die wir genauer untersucht haben und weiter unten beschreiben; bei allen zog sich unter geeigneten Bedingungen das Licht von dem weiten Raume aus oft sehr weit in das Ansatzrohr hinein, ja drang mitunter bis zur Pumpe vor. Als Beispiel wählen wir den

*Versuch 10:* Jeder der Lecher'schen Drähte wurde am Ende gegabelt und zu den beiden Platten je eines Endcondensators von genau gleicher Capacität geführt. In das Feld des einen Condensators, dessen Platten also immer gleichnamig geladen waren, wurden die evacuirten Gefässe gebracht, der andere Condensator stand möglichst weit davon entfernt und diente nur dazu die Symmetrie der Lecher'schen Combination aufrecht zu erhalten. Fig. 5a zeigt den Endcondensator mit mit einem ca. 5 cm weiten, 4 cm langen, an den Enden mit Glasplatten geschlossenen Cylinder *C* zwischen seinen Platten

$T_1$  und  $T_2$ , die beide von dem Lecher'schen Drahte  $L_1$  aus geladen werden; die von  $T_1$  und  $T_2$  ausgehenden Linien stellen angenähert (und nur schematisch) den Verlauf der Kraftröhren dar, solange das Gas nicht leuchtet; an der Aussenseite sind die Kraftröhren viel dichter gedrängt, als an der Innenseite, da sie sich als gleichgerichtet aus dem Innenraum gegenseitig herausdrängen. Bei den abwechselnden Ladungen und Entladungen von  $T_1$  und  $T_2$  tritt innen kaum eine Schwankung in der Energie ein. Sobald aber durch die, wenn auch schwachen Energieschwankungen die Moleküle im Innern des Gases angeregt werden, so leuchtet nicht nur der cylindrische Raum selbst, sondern von ihm aus zieht sich eine Lichtsäule in das enge Ansatzrohr hinein und folgt diesem auf eine grosse Strecke. Untersucht man das Feld mit einer sehr weiten, leicht sprechenden Röhre, so findet man, dass die Röhre längst erloschen ist, wenn man sie in Entfernungen vom Condensator bringt, in denen das Gas in dem engen Ansatzrohr noch sehr hell leuchtet; die hierzu nöthige Energie muss dem Gase also durch das Rohr selbst von dem weiten Raume  $C$  aus zugeleitet werden. Bei dem Anleuchten desselben wandert die Anregung in das enge Rohr, bringt dies zum Leuchten, macht es gleichsam zu einem Leiter, dessen eines Ende weit von den Platten entfernt ist, und das Bild für die Vertheilung der Kraftlinien ist das Fig. 5b; dementsprechend zeigt auch die Entladung das Sichhineinziehen aus dem weiten Raume  $C$  in den engeren der Ansatzröhre, wie es die Kraftröhren in unserer schematischen Figur thun.

Dass wirklich die Fortpflanzung der Entladung in das Ansatzrohr von grosser Bedeutung ist, zeigt folgende Thatsache: Die Entladung ist in dem Ansatzrohr *empfindlich*. Nähert man ihr an einer Stelle den Finger, so entsteht an der diesem zugewandten Seite eine Einschnürung; geht die Einschnürung fast bis an die entgegengesetzte Wand bei fortgesetzter Annäherung, so erlischt die Entladung sogleich in dem Rohrtheile, der von dem weiten Raume  $C$  abgewendet ist. Andererseits beobachtet man sogar eine Rückwirkung der engeren Rohrtheile  $R$  auf den weiten Raum  $R'$ .

Nähert man einen gebogenen Draht dem Rohr  $R$  an einer Stelle nahe an den Metallplatten, etwa bei  $D$  in Fig. 5b, so

erlischt die Entladung auch in dem weiten cylindrischen Gefäss, die Fortsetzung der Entladung in das enge Rohr ist also für die Anregung und das Leuchten überhaupt von Bedeutung.

Es kann dies nur in der Veränderung des Verlaufes der Kraftlinien ihren Grund haben, da kurze und nicht zu enge Röhren, wenn man sie isolirt einer Platte nähert, nachdem die andere entfernt ist, unter dem Einfluss der auftretenden Schwankungen in den Spannungen leuchten.

Durch dieses Hineinziehen von Kraftröhren in ein leuchtendes Gas kann man dasselbe sogar innerhalb eines fast vollkommen metallisch geschlossenen Raumes zum Leuchten bringen.

*Versuch 11.* Befestigt man bei der vorigen Anordnung eine kleine evacuirt und dann abgeschmolzene Kugel von etwa 4 cm Durchmesser isolirt zwischen den Platten  $T_1$  und  $T_2$  des einen Condensators und umhüllt diesen dann vollkommen mit Stanniol, das nur an einer Stelle eine kleine Oeffnung hat, sodass eine geschlossene Metalltrommel entsteht, so geht fast keine Kraftröhre in das Innere, das Gas in der Kugel ist dunkel. Führt man aber einen zur Erde abgeleiteten Draht durch die Oeffnung, ohne deren Ränder zu berühren, in das Innere ein, so leuchtet beim Berühren die Kugel sehr hell auf. An den Draht heften sich zunächst nur einige Kraftröhren an, deren Energie jedenfalls eben nur hinreicht, um einen sehr kleinen Theil der Gasmasse zum Leuchten zu bringen; ist dies aber einmal geschehen, so wird mehr Energie in das Gas hineingezogen und an entferntere Theile weitergegeben, die ganze Gasmasse leuchtet an und verhält sich nun wie eine im Innern befindliche, zur Erde abgeleitete leitende Kugel; ein grosser Theil der Kraftröhren setzt sich nun auch an der Innenseite der nahezu geschlossenen Metalltrommel an.

Man kann die kleine Oeffnung in der Metallhülle auch noch mit einem Drahtnetz verschliessen und den Zuleitungsdraht an der Kugel selbst befestigen und durch diesen dann die Kugel zugleich im Innern halten.

Dass wirklich von einem leuchtenden Gase aus Energie in einen Raum gelangt, in den nach den electrostatischen Gesetzen sich keine Kraftröhre hinziehen kann, zeigt besonders instructiv

*Versuch 12:* Mit einer Kugel  $K$  Fig. 5 c von 5 cm Durchmesser war durch ein engeres Rohr  $R$  von 0,8 cm lichter Weite ein 15 cm langes, 3 cm weites Rohr  $V$  verbunden, welches durch das Rohr  $U$  mit der Pumpe communicirte. Die Kugel  $K$  wurde zwischen die Platten  $T_1$  und  $T_2$  eines Endcondensators gebracht, dessen beide Platten mit demselben Lecher'schen Draht  $L_1$  verbunden waren. Der Condensator wurde vollkommen mit einer Staniolhülle umgeben, die nur an einer Seite ein durch feine Drahtgaze geschlossenes Fenster  $FF$  hatte, und durch die die Röhre  $R$  hindurchging. Bei dieser Anordnung gehen die Kraftröhren zunächst alle nach aussen. Sowie das Gas in  $V$  zu leuchten anfängt, drängen sie sich hierhin zusammen und nun erfolgt auch von  $V$  aus eine Erregung der Kugel  $K$  in der Metallhülle. Man sieht, wie die Linien, auf denen ein Anleuchten stattfindet, von  $R$  aus in  $K$  eindringen; die obersten Theile der Kugel  $o$  bleiben dunkel, wie es in der Figur angedeutet ist. Die Gaskugel  $K$  verhält sich nach dem Anleuchten wie eine zur Erde abgeleitete leitende Kugel.

Dass die Anregung wirklich von  $V$  ausgeht und rückwärts durch  $R$  nach  $K$  vordringt, zeigt sich beim Ableiten des Rohres  $R$  etwa bei  $D$ . Sowie der Druck so niedrig ist, dass die schon p. 25 erwähnten Dunkelräume den Lichtfaden abschneiden, so erlischt das Leuchten. Eine ähnliche Erscheinung tritt ein, wenn man die genügend evacuirte und durch isolirte Stützen gehaltene Kugel bei  $D$  abschmilzt; leitet man das aus der Metallhülle herausragende Röhrenende zur Erde ab, so leuchtet sofort die ganze Kugel sehr lebhaft. Hier muss man durch Ableiten die Kraftröhren hineinziehen, im vorigen Falle sorgte der Energieverbrauch in den Röhren  $V$  und  $U$  für eine genügende Concentration von Kraftröhren.

Auf ein solches Hineinziehen der Kraftröhren in ein leuchtendes Gas ist z. B. auch folgende Thatsache zurückzuführen.

*Versuch 13:* Man stellt einen parallelepipedischen Trog, wie den Fig. 19 angegebenen, zwischen die Platten eines Condensators, sodass seine Längsaxe parallel der Condensatoraxe liegt: Er leuchtet hell. Dreht man ihn um  $90^\circ$ , sodass die Längsaxe senkrecht auf der Condensatoraxe steht, so leuchtet er weit schwächer. Hier werden im ersten Falle von den Enden des Troges her Energiezellen den mittleren Theilen zugeführt.

β) *Versuch einer Erklärung.* Um diese und verwandte Erscheinungen zu erklären, knüpfen wir an die Betrachtungen Wied. Ann. 49. p. 27. 1893 an, indem wir das dort erläuterte und gebrauchte Bild der Valenzverschiebungen jetzt in Verbindung bringen mit dem hier benutzten Bilde der Faraday'schen Kraftröhren.

Jede Kraftröhre geht von einer bestimmten Ladung aus, zu einer gleich grossen Ladung von entgegengesetztem Vorzeichen hin. So gehen auch von den Atomen selbst entsprechend der Valenzladung Kraftröhren aus, welche Electricitätsmengen von ca.  $10^{-10}$  E. S. E. mit einander verbinden. Werden entgegengesetzt geladene Atome durch die electricische Anziehung ihrer Valenzladungen zu einem Molecül zusammengehalten, so verläuft die elementare Kraftröhre ganz innerhalb des Molecüles, und falls das Molecül keine freie Valenzstelle mehr hat, kann sich keine weitere Kraftröhre mehr an dasselbe ansetzen. Wie wir schon oben angedeutet haben, kann aber durch die Wirkungen der schnell wechselnden Feldspannungen selbst eine oscillatorische Verschiebung der Valenzladungen und dadurch eine Lockerung des molecularen Verbandes eintreten. So lange dieser Verband nicht gelöst wird, vermag das Molecül zwar zu leuchten, es liefert das Bandenspectrum, aber vermag noch keine Kraftröhre aus dem Felde zu sich heranzuziehen und festzuhalten. An einigen Stellen wird aber ohne Zweifel die Erregung einzelne Molecüle so günstig treffen, dass sie zerfallen; die Valenzladungen der sie zusammensetzenden Atome binden sich nicht mehr gegenseitig, und sind nun im Stande Kraftröhren aus dem Felde auf sich selbst enden zu lassen. Den hier geschilderten Vorgang erläutert Hr. J. J. Thomson sehr anschaulich in seinem Buche: „Recent researches in Electricity and Magnetism“ p. 45 ff. Die Annahme schon vorher dissociirter Molecül, die in dem Gase vorhanden sind, erleichtert die Darstellung, ist aber an sich nicht nothwendig, da die electricische Erregung sicher schon vor dem Beginn des Leuchtens im Stande ist, einzelne Molecüle zu zerlegen. So viel steht indessen fest und folgt aus den Grundanschauungen der Faraday- v. Helmholtz'schen electrochemischen Theorie, dass sich nur an dissociirte Molecüle, an „freie Ionen“ electricische Kraftröhren, die von den Conden-

satorplatten ausgehen, anheften können. Wir nehmen also der Einfachheit wegen von vornherein das Vorhandensein „freier Ionen“ in unseren der electricischen Erregung ausgesetzten Gasen an. Sie sind es, welche Energie in das Gas hineinziehen und durch Weiterverbreitung des an einer Stelle einmal begonnenen Dissociationsprocesses dieselbe weit aus dem eigentlichen Condensatorfelde hinausführen. Die Zahl der dissociirten Molecüle, die wir brauchen, um die von uns beobachteten Erscheinungen zu erklären, ist eine sehr geringe, sodass die Schwierigkeiten, die sich der Annahme „freier Ionen“ in verdünnten Gasen vielleicht bieten könnten, belanglos sind.

Wir wollen an das Beispiel des Versuches 9 anknüpfen. Wir hatten einen Kreisplattencondensator von  $r_2 = 10$  cm Radius und meist  $\epsilon_2 = 10$  cm Plattenabstand. Für einen solchen Condensator sind die gewöhnlichen Formeln für die Berechnung der Capacität unzureichend; wir haben früher bei der Prüfung der Cohn-Heerwagen'schen Theorie die Capacität  $c$  dieses Condensators für so rasche electricische Oscillationen, wie wir sie hier benutzen, aus Schwingungsbeobachtungen abgeleitet (Wied. Ann. 48. p. 585 1893) und  $c = 5,3$  E. S. E. gefunden. Für das Potentialgefälle ergab die parallel geschaltete Funkenstrecke (nach Paschen) 13 E. S. E. Hiernach war die eine Platte beim Maximum der Ladung mit rund 35 positiven, die andere mit ebenso vielen negativen E. S. E. beladen. Wir wollen die für uns ungünstigste Annahme machen, dass diese Electricitätsmengen ausschliesslich auf den 314 qcm grossen Innenflächen unserer Platten angehäuft seien, dann geht von 1 cm<sup>2</sup> der Kraftfluss von  $\frac{1}{9}$  E. S. E. aus.

Ein Atom trägt eine Ladung von ca.  $10^{-10}$  E. S. E.; in einem Kubikcentimeter sind nach Wied. Ann. 49. p. 24 bei unseren Verdünnungen ca.  $6 \cdot 10^{16}$  Molecüle enthalten. Wären diese alle dissociirt, so würden sie einen Kraftfluss von  $6 \cdot 10^6$  E. S. E. aufnehmen können, oder umgekehrt: Um den gesammten von 1 cm<sup>2</sup> unserer Platten ausgehenden Kraftfluss aufzunehmen, brauchte nur der  $2/10^6$  Theil der Molecüle dissociirt zu sein, ja um die sämmtlichen von einer Platte ausgehenden Kraftströme zu sich hinzuziehen und in sich aufzunehmen, d. h. in sich enden zu lassen, brauchte in einem



einigen Kubikcentimeter unserer Gase nur 6/1000 000 der vorhandenen Molecüle dissociirt zu sein.

Ist also nur ein geringer Bruchtheil von Molecülen dissociirt, so reicht dies vollkommen aus um eine hinreichende Anzahl von Kraftröhren nach Stellen des Feldes hinzuziehen, wo sie sich sonst in gleicher Dichte nicht hinziehen würden; die in ihnen enthaltene Energie regt die Molecüle zum Leuchten an, gleichgültig ob diese dissociirt sind oder nicht; das Licht verbreitet sich dann in der Weise wie es die vorangehenden Versuche gezeigt haben. Dass wir neben dem Bandenspectrum nicht immer das Linienspectrum der dissociirten Molecüle sehen, liegt an der verschwindend kleinen Zahl der letzteren.

Der in früheren Arbeiten von uns geäußerte Haupteinwand gegen die Rolle, welche freie Ionen bei der Entladung spielen, nämlich das Auftreten von Bandenspectren, die den Molecülen zukommen, fällt bei der geringen Anzahl der freien Ionen fort, da die in freie Ionen zerfallenen Molecüle nicht allein leuchten, sondern im Wesentlichen nur die Aufgabe haben die Energie in gesteigertem Maasse dem Gase zuzuführen. Dadurch wird auch eine gesteigerte Anregung der Valenzschwingungen in den unzersetzten Molecülen hervorgerufen.

## 2. Beziehungen der hier zu beschreibenden Entladungserscheinungen zu denen in gewöhnlichen Geissler'schen Röhren.

### a) Allgemeines.

Die Grunderscheinung bei allen im Folgenden zu besprechenden Versuchen die mit Rücksicht auf die besonderen Eigenschaften leuchtender Gase den electrischen Bewegungen gegenüber zu erklären sein wird, besteht in Folgendem: Setzt man ein verdünntes Gas regelmässigen Spannungsschwankungen aus, so leuchtet es, aber selbst in dem homogensten Theile des Spannungsfeldes nicht gleichförmig durch die ganze Masse, sondern es zeigt immer die Sonderung in Lichtgebilde, welche man auch in Entladungsröhren mit Electroden bemerkt und dort z. B. bei Füllung mit Luft als bläuliche Glimmlichtschicht und röthliche „positive“ Lichtsäule mit dazwischenliegendem dunklen Trennungsraum unterscheidet.

In den electrodenlosen Räumen sind es offenbar die festen

Wänd  
Conde  
der  
Chara  
man  
erfab

Gasr  
die  
verti  
Dab  
müss  
nicht  
Ersch  
Span

man  
zun  
gebr  
Um  
sog  
tuel  
wan  
Osc  
der  
beo  
tion  
Ele  
ode  
Auf  
des  
kan  
ste  
Lic  
Lio  
ind  
nu

kl



Wände des Gasraumes, und die die Kraftröhren führenden *Condensatorplatten*, welche das Bestimmende für diese Sonderung der Leuchterscheinungen sind. Da man sie gewöhnlich als Charakteristikum der negativen Electrode betrachtet, so sieht man wie hier der Kathodenbegriff eine erhebliche Erweiterung erfahren muss.

Die Erscheinungen sind immer symmetrisch, wenn der Gasraum symmetrisch ist zu der Mittelebene des Condensators, die wir im Folgenden kurz als Medianebene bezeichnen und vertical denken wollen. Wir erhalten *zwei Kathodengebilde*. Dabei aber ist das erhaltene Gebilde anders, als es sein müsste, wenn nur infolge des raschen Wechsels, dem das Auge nicht folgen kann, eine einfache Uebereinanderlagerung von Erscheinungen stattgefunden hätte, wie sie auftreten, wenn der Spannungsabfall ein einseitiger ist.

*Definition:* Falls ein Gas die Erscheinungen zeigt, die man gewöhnlich als positive Lichtsäule bezeichnet, so ist anzunehmen, dass es durch electrische Oscillationen zum Leuchten gebracht ist, und dass diese Erregung durch keine äusseren Umstände gestört ist. Treten Störungen auf, so geht das sogenannte positive Licht z. B. in das Glimmlicht über, eventuell kann es sich auch scheinbar in Kathodenstrahlen verwandeln, indess haben wir hier wohl eine Transformation in Oscillationen ganz anderer Art vor uns. Solche, den Charakter der Oscillationen modificirenden Umstände sind besonders zu beobachten an der Austritts- resp. Eintrittsstelle der Oscillationen in das Gas, bei Gegenwart von inneren und äusseren Electroden, einerlei, ob dieselben den Entladungsraum berühren oder nicht, an Verengerungen der Röhren etc. — Aus dieser Auffassung folgt ohne weiteres, dass man die Umwandlung des positiven Lichtes in Glimmlicht allmählich vornehmen kann. Wir wollen, um die stets eine ganz bestimmte Vorstellung einschliessende Bezeichnung positive und negative Lichtgebilde zu vermeiden, das *positive Licht* als *ungestörtes Licht* bezeichnen. Für das *negative Licht* behalten wir die indifferente Bezeichnung *Glimmlicht*, resp. *Kathodenerscheinungen* bei.

Um die Verhältnisse bei den *Erscheinungen* möglichst klar hervortreten zu lassen, möchten wir zunächst einige sehr

einfache Versuche beschreiben, welche den genannten Grundtypus der Erscheinungen in seinen allgemeinen Zügen wenigstens erkennen lassen.

Um dabei an Bekanntes anknüpfen zu können, theilen wir zuerst zwei Versuche mit Röhren mit Electroden mit.

b) Erscheinungen an Röhren mit Electroden.

*Versuch 14. a) Erscheinungen bei der gewöhnlichen Anordnung.*

Die Ränder der beiden Enden eines cylindrischen Rohres  $R$  (Fig. 6a, 25 cm lang, 3 cm weit) sind umgebogen und auf die Ränder ebene Metallplatten  $t_1$  und  $t_2$  mittelst Siegellack gekittet, an welche Metalldrähte  $l_1$  und  $l_2$  angelöthet sind. Durch das Ansatzrohr  $B$  communicirt das Rohr mit einer Quecksilberpumpe. Die Enden der Drähte  $l_1$  und  $l_2$  sind mit den Enden der Lecher'schen Drähte  $L_1$  und  $L_2$  (Fig. 1, Wied. Ann. 48. p. 555) verbunden; alle Brücken werden fortgenommen.

Wir verbinden weiter je eine primäre und die zugehörige secundäre Platte des primären Condensators, also  $S_1$  und  $P_1$  resp.  $S_2$  und  $P_2$  in der eben erwähnten Fig. 1 durch Drähte  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  und stellen endlich noch zwischen  $P_1$  und  $P_2$  und die Maschine einen Commutator; dadurch erhalten wir einen directen Stromkreis, bestehend aus der Influenzmaschine, den beiden Lecher'schen Drähten  $L_1$  und  $L_2$  und dem Entladungsrrohr  $R$ .

Die Erscheinung in dem passend evacuirten Entladungsrrohr ist die gewöhnliche in Fig. 6b schematisch dargestellte; der Kathode  $K$  zunächst liegt der dunkle Raum  $d$ , daran schliesst sich die Glimmlichtschicht  $g$  und der dunkle Trennungsraum  $n$ ; dann folgt die geschichtete sog. positive Lichtsäule bis zur Anode  $A$  hin. Kehren wir mittels des Commutators die Richtung des Stromes um, so kehrt sich auch die Erscheinung in der Entladungsröhre um und wir erhalten das Bild Fig. 6c.

*β) Erscheinungen, wenn die Electroden je mit dem Ende eines Lecher'schen Drahtes verbunden sind.* Entfernen wir jetzt die Drähte  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  am primären Condensator, d. h. benutzen wir die Lecher'sche Leitercombination in gewöhnlicher Weise zur Erzeugung von Oscillationen, legen wir in den Hauptknoten derselben eine Brücke auf und lassen die Funken

zwischen den Kugeln  $K_1$  und  $K_2$  des primären Condensators (Fig. 1. l. c.) übergehen, so werden die beiden Electrodenplatten  $t_1$  und  $t_2$  der Entladungsröhre abwechselnd positiv und negativ geladen, sie werden also etwa  $10^8$  mal in der Secunde abwechselnd zur Anode und Kathode. Man sollte erwarten, dass jetzt das Bild der Entladung aus einer Uebereinanderlagerung der beiden Bilder 6b und 6c besteht, also an beiden Platten übereinander positives und negatives Licht sich zeigt. Dies ist aber nicht der Fall, das Entladungsbild ist vielmehr das in Fig. 6d wiedergegebene.

Die Erscheinung ist vollkommen *symmetrisch*, wie wir auch den Commutator stellen.

Aber an beiden Platten ist *keine Spur von positivem Licht* zu sehen, beide zeigen alle Eigenschaften der *Kathoden*, an beiden sind dunkle Räume  $d_1$  und  $d_2$  vorhanden, an beiden Glimmlichtschichten  $g_1$  und  $g_2$ , an beiden treten Kathodenstrahlen auf, die freilich nicht von der Mitte der Platte ausgehen, sondern zunächst aus den von Rohr und Platten gebildeten Winkeln hervortreten. An die Glimmlichtschichten schliessen sich die dunklen Räume  $n_1$  und  $n_2$ , zwischen denen sich eine röthliche, ungeschichtete Lichtsäule  $u$  erstreckt, die in der Farbe dem früheren sog. positiven Licht entspricht. Geht man von der einen Electrode, z. B.  $t_1$ , zu der anderen, so durchsetzt man also nacheinander den einen dunklen Kathodenraum  $d_1$ , die eine Glimmlichtschicht  $g_1$ , den einen Trennungsraum  $n_1$ , die dem positiven Licht entsprechende Lichtsäule  $u$ , das wir das „ungestörte“ Licht nannten; den zweiten Trennungsraum  $n_2$ , die zweite Glimmlichtschicht  $g_2$ , den zweiten dunklen Kathodenraum  $d_2$ .

Verwenden wir statt der langsam gedämpften Resonanzschwingungen des Lecher'schen Drahtsystemes die schnell gedämpften, wie sie ohne Brücke auftreten, so werden die Bilder unsymmetrisch, an der der positiven secundären Platte entsprechenden Electrode tritt etwas positives Licht auf.

Dieser Versuch zeigt also: *Unter dem Einflusse schnell wechselnder schwach gedämpfter Spannungen entsteht in dem Gasraume eine vollkommen symmetrische Lichterscheinung. Beide metallische Endplatten (Electroden) zeigen die charakteristischen Kathodenerscheinungen und nur diese.*

Die Erklärung für die Symmetrie der Erscheinung liegt darin, dass wir bei Anwendung einer Brücke sehr schwach gedämpfte Schwingungen zur Erregung der Gase benutzen. Sind bei der ersten Halbschwingung die Condensatorplatten  $T_1$  und  $T_2$  auf ein bestimmtes positives und negatives Potential  $+II$  und  $-II$  geladen, so sind sie bei der zweiten Halbschwingung sehr nahe auf die Potentiale  $-II$  und  $+II$  gebracht; beim Entstehen und Verschwinden der diesen Potentialen entsprechenden Kraftrohren muss daher bei der zweiten Halbschwingung sich an  $T_1$  genau dasselbe zeigen, wie bei der ersten Halbschwingung an  $T_2$  etc.

Um die Thatsache zu erklären, dass durch schnelle Oscillationen an beiden Enden eines gasverdünnten Raumes zwischen den Condensatorplatten nur die Kathodenerscheinungen hervorgerufen werden, mögen folgende Erwägungen dienen.

a) Bringt man ein gewöhnliches ziemlich weit evacuirtes Entladungsrohr mit Electroden mit seiner Kathode zwischen die Pole eines Electromagneten, so kann man die Entladung verhindern, wenn man den Electromagneten erregt. (Druck im Gas und Feldstärke passend vorausgesetzt.) Ehe also noch irgend eine Lichterscheinung im Rohr auftritt, spielen sich an der Kathode Vorgänge ab, welche der Wirkung der Magneten unterworfen sind und im vorliegenden Falle in der Weise beeinflusst werden, dass sich keine Entladung ausbilden kann.

b) Schwach gedämpfte Schwingungen bei Ueberbrückung erregen ein Gas weit stärker, als stark gedämpfte ohne Brücke. Die ersten Oscillationen bei einer Entladung müssen daher ohne das Leuchten selbst hervorzurufen, bereits das Gas in der Weise verändern, dass es durch die späteren zum Leuchten kommt. Das Gas leuchtet im ersten Fall viel heller als im zweiten.

c) Weiter zeigt sich (vgl. p. 16), dass wenn wir Räume zwischen den Condensatorplatten evacuiren, das Licht in denselben erlöscht und zwar nicht primär infolge der Verminderung der Zahl der Gasmoecüle, sondern weil die an beiden Platten sich abspielenden Bewegungen mit abnehmendem Druck immer weiter in das Gas vorrücken und sich immer stärker gegenseitig beeinflussen. Da aber die Zeiten aufeinanderfolgender Ladungen um  $10^{-9}$  Secunden von einander abstehen, so müssen diese Bewegungen wenigstens  $10^{-9}$  Sec. anhalten.

d) Aus allen Versuchen ergibt sich weiter mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass in den der Kathode zunächst gelegenen Theilen des Gases, d. h. an den Stellen, wo die Kraftrohren aus dem Gase in den dasselbe begrenzenden festen Körper eintreten, bis zu den Grenzen der Glimmlichtstrahlen die elektrische Energie nur wieder in entsprechende Energieformen umgewandelt werden kann und nicht etwa röthliches „ungestörtes“ Licht zu liefern vermag.

Betrachten wir nun *eine* Entladung, wenn die Brücke aufliegt (vgl. Wied. Ann. 49 p. 1), die aus einer grossen Anzahl von nahezu gleichstarken Oscillationen zusammengesetzt ist:

Durch die erste halbe Oscillation werde etwa die eine Platte  $T_1$  des Condensators positiv, die Platte  $T_2$  negativ geladen; dadurch entwickeln sich an der Platte  $T_1$  Anoden-, an der Platte  $T_2$  Kathodenzustände, erstere klingen schnell, letztere viel langsamer ab; kommt nun die zweite Halbschwingung, so kehren sich die Ladungen von  $T_1$  und  $T_2$  um; um  $T_2$  besteht noch ein Kathodenzustand, der die Absorption von Energie unter Erzeugung von ungestörten Schwingungen hindert und um  $T_1$  entsteht ein Kathodenzustand; die folgenden Halbschwingungen finden nun stets an den den Platten zunächst liegenden Theilen des Gases Bewegungszustände, die zur Ausbildung von Kathodenerscheinungen Veranlassung geben, die Anodenerscheinungen kommen an den Platten gar nicht zu Stande. Das ungestörte sogenannte positive Licht tritt nur an den von den Platten entfernten Stellen des Gases auf.

*Die Kathodenerscheinungen entsprechen also länger andauernden Bewegungen, die sich an den Electroden bilden.*

Dass die Lichterscheinung der *Längsrichtung des Rohres* und damit der Kraftlinien nach in Schichten von verschiedener Beschaffenheit zerfällt, hängt mit Vorgängen zusammen, die *in der Richtung der Kraftlinien* erfolgen. In der That, wenn Energie im Felde verbraucht wird, lässt nicht nur der Seitendruck der Kraftrohren nach, sondern auch die Längsspannung derselben; sie verkürzen sich und ziehen sich gegen die Condensatorplatten hin zusammen. Hierdurch ist bei den periodischen Ladungen und Entladungen der Platten eine Ursache zu longitudinal erfolgenden periodischen Zusammendrängungen gegeben. Wie wir gezeigt haben, entsprechen

die Kathodenerscheinungen relativ langanhaltenden Bewegungen, wir haben also das Auftreten der Kathodenerscheinungen ganz allgemein (dunkler Raum, Glimmlichtschicht) länger andauernenden Longitudinalbewegungen zuzuschreiben.

*γ) Erscheinungen, wenn nur eine Electrode vorhanden ist, die mit dem Ende eines Lecher'schen Drahtes verbunden ist.*

*Versuch 15:* Anstatt zweier, die Energie dem verdünnten Gase zuführenden Metallplatten, von denen die Krafftröhren bei der Spannung des Feldes ausgehen, wollen wir jetzt nur eine benutzen und statt diese nur auf einer Seite mit dem verdünnten Gase in Berührung zu bringen wie bei Versuch 14 wollen wir sie nunmehr von allen Seiten mit denselben umgeben. Die Versuchsanordnung ist am Besten die folgende:

In einer Drechsel'schen Waschflasche *D* Fig. 7 ist an einem durch das Glasrohr *G* gehenden und in dasselbe bis zu seinem Ende eingekitteten Drahte *r* eine kreisrunde Metallplatte *p* so befestigt, dass ihre Ebene parallel zu der Axe der Flasche steht; die Flasche ist durch die zweite Röhre *G*<sub>1</sub> mit der Pumpe verbunden. Das obere Ende des Drahtes ist mit dem Ende des einen der beiden Lecher'schen Drähte verbunden, der andere Lecher'sche Draht endet blind an beliebiger Stelle des Raumes. Ueberbrückt man den Hauptknoten, so tritt, wenn die Funken am primären Condensator überspringen, bei einem bestimmten Druck folgende Erscheinung auf (vgl. Fig. 8a, welche die Platte *p* in der Vorderansicht und Fig. 8b, welche sie in der Seitenansicht darstellt).<sup>1)</sup> Bei höheren Drucken (ca. 10 mm) bildet sich an den Rändern der Platten bläuliches Glimmlicht *g* aus. Durch einen dunklen Raum *n* hiervon getrennt zeigt sich röthliches Licht, welches eine strahlige Structur aufweist; die einzelnen Strahlen gehen hauptsächlich von den Rändern der Platte aus. Leitet man die Flasche *D* an irgendeiner Stelle ab, so ändert sich die Vertheilung der Strahlen, sie biegen sich nach der abgeleiteten Stelle hin, wie überhaupt das Licht, das durch präformirte Oscillationen erzeugt ist, einen hohen Grad von Empfind-

1) Die Einzelheiten dieser Phänomene, die Art der Ausbildung der einzelnen Theile der Entladung bei verschiedenen Drucken etc. werden wir später behandeln.



lichkeit zeigt.<sup>1)</sup> Bei tieferen Drucken hebt sich die Glimmlichtschicht mehr und mehr von der Platte ab, indem sie zugleich grössere Flächen derselben bedeckt; man erkennt dann, dass unter ihr auch hier der oben mit *d* bezeichnete dunkle Raum vorhanden ist, der sie von der Electrodenplatte trennt. Dagegen ist jetzt die Begrenzung gegen das röthliche Licht hin nicht mehr scharf zu erkennen und dieses selbst füllt als verwaschene röthliche Lichtwolke fast das ganze Innere der Flasche aus. Die Versuche geben ganz dieselben Resultate, welches auch die Dimensionen der Flasche sein mögen.

Auch bei diesen Versuchen ist also an der abwechselnd positiv und negativ geladenen Platte selbst nicht die Spur von positivem Lichte zu sehen, sondern sie zeigt nur die Erscheinungen einer *Kathode*. Aus diesen und zahlreichen anderen später zu besprechenden Versuchen ergibt sich der wichtige Satz:

*Jede Metallplatte, die mit einem verdünnten Gase in Berührung ist und die schnell aufeinander folgenden gleichstarken positiven und negativen Ladungen, also schwach gedämpften electrischen Oscillationen ausgesetzt ist, zeigt alle Erscheinungen einer Kathode.*

Ob auch die Umkehrung des Schlusses gestattet ist: „Kathoden sind solche Electroden, an denen sehr schnelle Wechsel der Ladungen auftreten“, werden wir später zu discutiren haben.

Wir haben es hier durchaus nicht mit recurrenten Strömen zu thun, die von der Metallplatte zum Glase und von dort wieder zur Metallplatte zurückgehen, wie bei gewissen Entladungen der Inductorien. Dass es keine recurrenten Entladungen sind, beweist das Verhalten derselben dem Magneten gegenüber.

*Die strahlenförmige Erscheinung der röthlichen Lichtgebilde* erklärt sich wie folgt:

Mit abnehmenden Drucke spricht in einem homogenen Felde ein Gas bei um so höheren Drucke an, je grösser die Schwankungen der Spannung, je grösser also an jeder Stelle die Aenderungen des electrischen Momentes sind; und je

---

1) Der eine von uns (Ebert) wird gelegentlich des astrophysikalischen Congresses zu Chicago die Beziehungen dieser Lichtgebilde zu gewissen strahlenförmigen kosmischen Lichterscheinungen demnächst näher erörtern.

niedriger der Druck ist, um so geringere Schwankungen der Spannungen genügen, um das Leuchten hervorzurufen; daher ist klar, dass in einem nicht homogenen Felde, wie wir es in dem letzten Versuche vor uns haben, bei höheren Drucken das Gas vornehmlich an den Stellen grösster Energievariation leuchtet. Daher bilden sich Strahlen aus, die nach rückwärts verlängert, die scharfen Kanten der Platte treffen würden. Aus den scharfen Kanten treten ja auch die Energieröhren am dichtesten aus; die Strahlen entsprechen den Richtungen, in denen die Energieröhren am engsten aneinander gedrängt sind, also Richtungen, auf denen diejenigen Volumenelemente liegen, in denen während der Oscillationen die Energie die grössten Schwankungen erfährt. Hier wird die Energie aber auch vollkommen zur Erregung der zahlreichen Moleküle verbraucht, daher tritt keine Ausbreitung nach der Seite auf, wir sehen vielmehr scharf begrenzte Strahlen sich ausbilden. Es ist sogar wahrscheinlich, dass in diese Richtungen ein Theil der benachbarten Energieröhren hineingezogen wird (vgl. p. 21), dadurch wird die Intensität der Strahlen selbst gesteigert, die Möglichkeit angeregt zu werden für die ihnen benachbarten Theile aber herabgesetzt; erstere erscheinen daher scharf begrenzt.

Stört man den Verlauf der Energieröhren durch Ableitungen, etwa durch Berühren der Glaswandungen mit dem Finger, so erscheinen auch die Strahlen verbogen.

Bei *niedrigeren* Drucken, also bei Anwesenheit einer geringen Anzahl von Molekülen, die zum Leuchten gebracht werden müssen, leuchten auch diejenigen Volumenelemente, in denen die Schwankungen an Energieinhalt geringer sind, die Strahlen werden breiter, die Lichterscheinung wird verwaschener.

### 3. Allgemeine Eigenschaften der neuen Entladungserscheinungen.

Durch einen dem 14. Versuche ganz analogen Versuch wollen wir nun die Haupteigenschaften der Leuchterscheinungen in Gasen, die *allseitig* von Dielectricis umschlossen sind, kurz erläutern, die Besprechung der Einzelheiten verschieben wir auf später.

## a) Erscheinungen im Allgemeinen.

a) *Erscheinungen in einem electrodenlosen Rohr mit Glasplatten. Versuch 16.* Wir verwenden wieder das schon bei 14 benutzte Rohr  $R$  (Fig. 6), kitten aber jetzt statt der Metallplatten Glasplatten auf, schliessen an die Lecher'schen Drähte  $L_1$  und  $L_2$  die Platten des Endcondensator  $T_1$  und  $T_2$  an und stellen das Rohr  $R$  so zwischen die einander parallelen Platten  $T_1$  und  $T_2$ , dass seine Axe mit der des Endcondensators zusammenfällt und die Platten  $T_1$  und  $T_2$  die Glasplatten des Rohres nicht berühren. Wir legen die Brücke auf, bei geeignetem Druck, bei Luft ca. 1—3 mm, spricht das Rohr an, was man eventuell unter den Wied. Ann. 48. p. 565. 1893 angegebenen Maassnahmen erreicht. Der Abstand  $a$  der Platten  $T_1$  und  $T_2$  von dem Rohre muss grösser sein, als dass Funken auf die Glasplatten übergehen könnten. Dann findet *kein directer Electricitätsausgleich durch das Rohr* hindurch statt; der Gasraum steht lediglich unter dem Einfluss der wechselnden Feldspannungen. Nichtsdestoweniger zeigen sich genau dieselben Erscheinungen, wie in Fig. 6 d bei Metallelektroden, vor allem die sog. Kathodenerscheinungen und zwar ebenfalls an beiden Enden der Röhre.<sup>1)</sup> Dieselben sind also nicht an den Austritt von etwas gebunden, was man „Electricität“ nennen könnte, ja nicht einmal an das Vorhandensein von Metallen, sondern schon die *einfache Begrenzung des Gasraumes senkrecht zu der Richtung der Kraftrohren* genügen diese „Kathodenerscheinungen“ hervortreten zu lassen.

Dass die hier wie oben auftretenden Dunkelräume  $n_1$  und  $n_2$  (Fig. 6 d p. 33) wirklich frei von Lichtbewegungen sind und nicht etwa starke ultraviolette Strahlung zeigen, lehren photographische Aufnahmen; auch auf diesen erscheinen diese Räume in der entsprechenden Dunkelheit.

Die *Erklärung* für die Symmetrie der Erscheinungen und dafür, dass an beiden Platten Kathodenerscheinungen auftreten, ist dieselbe wie oben.

1) Die Erscheinungen sind bei längeren Röhren nicht so scharf (vgl. w. u.), namentlich bei grösseren Abständen der Condensatorplatten, doch lassen sich die Gebilde  $g_1$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $g_2$  und  $u$  deutlich von einander unterscheiden.

*Die Kathodenerscheinungen entsprechen hier länger andauernden Bewegungen, die sich an den Wänden der das Gas einschliessenden Gefässe ausbilden.*

*β) Erscheinungen in einem Rohre mit Metallplatten an den Enden zwischen den Condensatorplatten.* Von ganz principieller Bedeutung war die Frage, ob die Natur der Endflächen der cylindrischen Röhren auf die Erscheinungen von wesentlichem Einfluss ist oder nicht; ob also die Erscheinungen sich ändern, wenn die nach der gewöhnlichen Anschauung im Gase von Condensatorplatte zu Condensatorplatte verlaufenden Ströme bei ihrem Austritt aus dem Gase auf Leiter oder Nichtleiter treffen.

*Versuch 17.* Um dies zu prüfen, wurden entweder beide Endflächen des cylindrischen Rohres oder nur eine derselben aus reinem Glas, aus mit Siegellack bestrichenem Glas oder aus Metall hergestellt. Die Röhren wurden so zwischen die Condensatorplatten  $T_1$  und  $T_2$  gestellt, dass dieselben ihre Endflächen nicht berührten. In allen Fällen waren die Erscheinungen im wesentlichen die gleichen. Wie bei dem Glas, bilden auch bei dem Metall die Glimmlichtstrahlen und das positive Licht einen Hohlcyylinder (vgl. w. u.), der bei mittleren Drucken nur wenig von der äusseren Wand des Cylinders absteht; ebenso traten die oben beschriebenen einzelnen Lichtgebilde auf.

*γ) Erscheinungen in einem electrodenlosen Rohre neben den Condensatorplatten.* Auch in dem Falle, dass das Entladungsgefäss sich neben den Condensatorplatten und nicht zwischen denselben befindet, treten an den Stellen, wo die Kraftlinien dicht gedrängt in fast senkrechter Richtung in das Gas eintreten, diejenigen Erscheinungen auf, die man als charakteristisch für die Kathoden bezeichnet.

*Versuch 18.* Es seien  $T_1$  und  $T_2$  (Fig. 9) die beiden Platten des Endcondensators,  $R$  das Rohr von ca. 2,5 cm Durchmesser, der Druck sei passend gewählt, ca. 1—2 mm, die primäre Funkenstrecke nicht zu gross und das Lecher'sche Drahtsystem in der Mitte überbrückt, dann zeigt sich folgende zu den beiden Condensatorplatten vollkommen symmetrische Erscheinung.

Bei  $a$  und  $b$ , wo  $T_1$  und  $T_2$  die Glasröhre berühren,

setzt sich je ein Glimmlichtstrahlenbüschel an, das senkrecht zu der Rohrwand verläuft.

Zwischen den Glimmlichtstrahlenbündeln und zwar von ihnen durch je einen dunklen Raum getrennt, befindet sich röthliches, ungestörtes, sogenanntes positives Licht, das sich in einem Bogen ausspannt; seine Richtung entspricht der Richtung, in der die Kraftröhren, die von  $a$  und  $b$  ausgehen, am dichtesten gedrängt sind. An den Stellen, wo die Glimmlichtstrahlen sich ansetzen und in den dunklen Trennräumen ist kein röthliches Licht zu sehen.

b) Versuche über die Ausbildung von Kathodenerscheinungen an beliebigen Stellen des Feldes.

Die folgenden Versuche zeigen, dass die Ausbildung von Kathodenerscheinungen an den Innenwänden eines gasverdünnten Raumes nicht an die Nähe der metallischen Condensatorplatten gebunden ist, sondern dass dieselben überall auch im Innern des Feldes auftreten, wo feste Wände nahezu senkrecht zu den Kraftlinien vorhanden sind. Zugleich lassen die Versuche in sehr instructiver Weise die oben ausgeführte Eigenschaft der Gase erkennen, dass sie beim Anleuchten die Energie zu sich hinziehen und zu Punkten hinleiten, zu denen sie ohne das leuchtende Gas nicht in dem Maasse concentrirt hingelangen würde.

a) *Entstehen von Kathodenerscheinungen an einer ein leuchtendes Gas in zwei Theile trennenden Wand.*

Versuch 19. Zwei gleichweite und gleichlange cylindrische Röhren  $R_1$  und  $R_2$  (Fig. 10 etwa von 4 cm lichter Weite und je 8 cm Länge) werden mittels Siegelack auf dieselbe Glasplatte  $G_3$  beiderseitig aufgekittet und an den freien Enden durch Glasplatten  $G_1$  und  $G_2$  verschlossen.

Jede der Röhren communicirt gesondert mit der Pumpe. Das Röhrensystem wird axial zwischen die beiden Platten  $T_1$  und  $T_2$  des Endcondensators gebracht. Hier befinden sich in dem homogensten, centralen Theile des Feldes nur Dielectrica und das verdünnte Gas. Erregt man die Oscillationen, so zeigen sich nichtsdestoweniger die oben geschilderten Kathodenerscheinungen nicht nur an den Endplatten  $G_1$  und  $G_2$ , sondern auch an *beiden* Seiten der mittleren Platte  $G_3$ ; wir haben also

vier einander völlig gleiche Dunkelräume  $d$ , vier Glimmlichtschichten  $g$ , vier dunkle Trennräume  $n$  und zwei röthliche Lichtsäulen  $u$  vor uns, kurz man hat das scheinbare Paradoxon eines Entladungsrohres mit vier gleichzeitigen Kathoden ohne eigentliche Anode. Man kann leicht die Zahl der Discontinuitätsflächen mit Kathodenerscheinungen beliebig weiter steigern: *An jeder, einen von Oscillationen durchsetzten Gasraum geeignet durchziehenden Wand bildet sich eine Kathode aus.* Die Erscheinung war dieselbe, wenn die Glasplatte  $G_3$  durch eine Metallplatte ersetzt wurde (vgl. p. 40).

Eine solche Kette von einzelnen Entladungskammern hat, wenn sie von Oscillationen durchsetzt wird, grosse Aehnlichkeit mit den Schichten, die sich bei einem weiten, mit Electroden versehenen Rohr bilden, wenn ein Strom (im gewöhnlichen Sinne) durch dasselbe hindurchgeht, auch hier zeigen bekanntlich die einzelnen durch Dunkelräume getrennten Lichtgebilde jede für sich die Eigenschaften der Anode an der einen, die der Kathode an der anderen Seite, worauf z. B. die verschiedene Färbung an beiden Seiten hinweist; der von jeder Schicht erfüllte Raum, verhält sich wie ein besonderes kurzes Entladungsrohr; das Trennende sind hier durch Interferenzen gebildete Knoten der electricischen Kraft; auf die Einzelheiten des Vorganges, die ziemlich complicirt sind, soll hier nicht eingegangen werden.

*β) Einfluss von Aenderungen des Druckes auf einer Seite der trennenden Wand.*

Bei dem vorigen Versuche zeigen sich sehr deutliche Kathodenerscheinungen in Entfernungen von den Condensatorplatten von ca. 8—9 cm; wenn wir dagegen die Condensatorplatten nur wenige Centimeter von den Wänden selbst eines kurzen Cylinders, in dem die Erscheinungen bei nahen Platten sehr scharf entwickelt sind, entfernen, so verschwinden die Glimmlichtstrahlen und die Dunkelräume gänzlich. Hier tritt also in der Mitte des sehr ausgedehnten Feldes, wo infolge der Verbreitung der Kraftrohren bei dem im Vergleich zum Plattendurchmesser (15 cm) sehr grossem Plattenabstande (17—18 cm) die Energie pro Kubikcentimeter sehr klein ist, eine deutliche Kathodenwirkung auf, die einen ziemlich starken Energiezufluss erfordert. Es muss also durch das leuchtende Gas selbst von



beiden Seiten her der Zwischenplatte  $G_3$  die Energie zugeführt worden sein, es muss wie wir oben ausgeführt haben, von der Seite her Energie dem Cylinder zugeflossen sein. War diese Anschauung richtig, so mussten die Kathodenerscheinungen stark an Intensität einbüßen, wenn man in irgendeiner Weise das Zustandekommen des Leuchtens in dem einen Rohre verhinderte.

*Versuch 20:* Beide Röhren  $R_1$  und  $R_2$  Fig. 10 wurden so weit ausgepumpt, dass in beiden die typischen Erscheinungen und namentlich die Kathodenerscheinungen an  $G_3$  möglichst scharf und deutlich entwickelt waren. Nun wurde die eine Röhre z. B.  $R_1$  abgeschlossen und in der anderen  $R_2$ , der Druck *erhöht*: Die Kathodenerscheinung  $n_3, g_3, d_3$  in  $R_1$  wurde undeutlich. Offenbar lagen jetzt zwischen  $T_2$  und der Platte  $G_3$  zu viel leuchtende Molecüle, es wurde zwar Energie gegen die Axe des Condensators gezogen, aber auch viele als Strahlung wieder ausgegeben. In der That war das Leuchten in  $R_2$  sehr intensiv. Erlösch bei sehr hohem Druck das Licht in  $R_2$  völlig, so war in  $R_1$  an  $G_3$  fast gar keine Kathodenerscheinung mehr zu bemerken; die Kraftröhren gehen offenbar von  $T_2$  aus weit auseinander, nahezu so wie sie es thun würden, wenn nur Luft von Atmosphärendruck vorhanden wäre, erst  $R_1$  sammelt einen Theil derselben; die dadurch durch  $G_3$  hindurchgezogenen Kraftröhren treffen aber diese Fläche so schräg, dass der Kraftfluss durch dieselbe verhältnissmässig gering ist (s. o. p. 17).

Geht man von dem der typischen Erscheinung entsprechenden Drucke in  $R_2$  zu *niederen Drucken* über, so werden die Kathodenerscheinungen in  $R_1$  schwächer, namentlich an  $G_3$ . Alsdann sind offenbar die Molecüle in  $R_2$  nicht mehr hinlänglich zahlreich, um eine genügende Energiezerstreuung und damit ein hinreichendes Nachdrängen von Energie zu bewirken. Wenn bei sehr niederen Drucken das Rohr  $R_2$  gänzlich erlischt, so ist das gegen  $G_3$  gerichtete Ende von  $R_1$  gleichmässig von diffusem Lichte erfüllt, gerade so, als ob die Röhre  $R_2$  überhaupt nicht da wäre und man die Condensatorplatte  $T_2$  bis in die Entfernung von ca. 8 bis 9 cm gerückt hätte.

Dass wirklich das Anleuchten des Gases in dem einen oder anderen Rohre einen so tiefgreifenden Einfluss auf die ganze Energievertheilung im Felde ausübt, erkennt man sehr

schön auch an folgender Erscheinung: Ist ein Rohr, z. B.  $R_2$ , dunkel, so dringt das Licht weit in das Ansatzrohr  $B_1$  des anderen Cylinders ein; eine grosse Reihe von Kraftrohren dringt durch die Glaswand in das Rohr ein, von  $R_1$  aus erfolgt ein ziemlich starker Energieabfluss durch  $B_1$ . Sowie das Gas in  $R_2$  aber anleuchtet, verschwindet die Lichtsäule in  $B_1$ , sie zieht sich nach  $R_1$  hinein, der ganze Kraftfluss ist nach der Axe des Condensators hin abgeleitet.

*Versuch 21:* Noch in anderer Weise kann man sich davon überzeugen, dass das leuchtende Gas die Führung der Energie übernimmt. Legt man die Condensatorplatte  $T_1$  schräg an  $R_1$  an (Fig. 11) und ist  $R_2$  dunkel, so zieht sich nur ein schmales Lichtbündel in  $R_1$  von  $G_1$  nach  $G_3$  an der Cylinderseite hin, welche der Platte  $T_1$  am nächsten ist, also in der Figur z. B. nur unterhalb der punktierten Linie  $D$ . Sowie  $R_2$  anleuchtet, breitet sich das Licht nach  $G_3$  hin fächerförmig aus und überzieht die Platte  $G_3$  ihrer ganzen Ausdehnung nach, wie es die Figur zeigt.

7) *Abhängigkeit der Schärfe der Schichten von dem Abstand der Endflächen der Entladungsgefässe.* Auf die Schärfe der Ausbildung der einzelnen Schichten ist der Abstand der Endflächen von den Condensatorplatten von sehr grossem Einfluss. Dies zeigt sich z. B. bei cylindrischen oder parallelepipedischen Gefässen, vgl. w. u. Sehr schön tritt der Einfluss der Länge der gaserfüllten Räume hervor, wenn man an ein T-Stück (Fig. 4) zwei verschieden grosse Kugeln  $K_1$  und  $K_2$  anschmilzt.

*Versuch 22:* Durch Drehen an dem Schliff an  $B$  brachte man abwechselnd  $K_1$  und  $K_2$  zwischen die Condensatorplatten  $T_1$  und  $T_2$ .

Während in der grossen Kugel die typische Erscheinung nur bei genauer Einstellung der Brücke und der Condensatorplatten deutlich war, trat sie in der kleinen Kugel auch dann noch scharf hervor, wenn diese Bedingungen nicht erfüllt waren. Ueberhaupt ist die Erscheinung in der kleinen Kugel viel schärfer als in der grossen.

Wir sehen also, dass die gegenseitige Entfernung der Endwände auf die Ausbildung der Kathodenerscheinungen einen wesentlichen Einfluss hat; bei kleinem Abstand der End-

wände sind die Erscheinungen sehr scharf, selbst bei grösseren Entfernungen der Condensatorplatten von den Wänden, bei grossem Abstand der Endwände unscharf, selbst bei fast anliegenden Condensatorplatten.

δ) *Entstehung scharfer Schichten mitten im Felde, wenn die Energie durch leuchtende Gase zugeführt wird.* Es war interessant zu untersuchen, ob die Ausbildung scharfer Schichten unabhängig von der Nähe der Condensatorplatte besteht und wirklich nur von der Entfernung der Wände des betreffenden Gefässes abhängt. Dazu wurde im Anschluss an die Versuche 19 und 20 eine Kammer untersucht, die weit von den Condensatorplatten entfernt war und die ihre Energie durch leuchtende Röhren zugeführt erhielt.

Versuch 23. Auf ein kurzes cylindrisches Rohr  $R_1$  von 6 cm Länge und 4 cm Weite (Fig. 12) waren beiderseitig Glasplatten  $G_1$  und  $G_2$  gekittet; auf diese waren conaxial gleichweite längere Röhren  $R_2$  und  $R_3$  von 18 cm Länge aufgekittet, die an ihren freien Enden ebenfalls durch Glasplatten  $G_3$  und  $G_4$  geschlossen wurden. So entstand ein conaxiales System von drei weiten Röhren; die Verbindungen mit der Pumpe waren durch Zwischenschaltung verschiedener Hähne so getroffen, dass jede für sich ausgepumpt oder mit Luft gefüllt werden konnte. Pumpete man alle drei Röhren so weit aus, dass die typische Erscheinung auftrat, so war in dem mittelsten Rohr die Helligkeit zwar ziemlich schwach und das Licht auffallend bläulich, aber die einzelnen Lichtschichten waren sehr viel schärfer gegeneinander abgesetzt als in den beiden längeren Röhren, wiewohl diese viel mehr Energie von den Condensatorplatten aus empfangen. Durch ein geringes Erhöhen des Druckes in der mittelsten Kammer  $R_1$  konnte die Erscheinung sehr deutlich gemacht werden. Sowohl bei zu hohen wie bei zu niedrigen Drucken in den beiden seitlichen Röhren  $R_2$  und  $R_3$  wurde die Erscheinung in der mittelsten undeutlicher. Die Gründe sind die schon oben auseinandergesetzten.

ε) *Erscheinung in einem electrodenlosen Rohr neben den primären Condensatorplatten.* Die folgenden Versuche lassen zum Schluss den Unterschied im Verhalten von electrodenlosen Röhren gegenüber den schnell gedämpften Schwingungen eines einfachen Condensators und den langsam gedämpften

Oscillationen eines resonirenden Drahtkreises sehr deutlich hervortreten.

*Versuch 24.* In einem parallel zum primären Condensator gehaltenen electrodenlosen, weit ausgepumpten Rohre wird die Lichtsäule bei der positiven Platte an die derselben zunächst liegende Wand gedrückt, bei der negativen an die abliegende. Ausserdem zeigen sich starke statische Ladungen, durch welche die ganze Röhre gegen die Platte hin gezogen wird. Damit hängen zusammen die von Hagenbach und Zehnder beobachteten statischen Ladungen ihres Electrometers.

Legt man die Röhre vor die beiden Platten  $u$  und  $u'$  des primären Condensators so, dass ihr eines Ende parallel der positiven, ihr anderes parallel der negativen Platte liegt, so erhält man eine knieförmige Lichtfigur; an der positiven Platte befindet sich entsprechend dem eben Angegebenen die Lichtsäule an der der Platte zugewandten Seite, an der negativen Platte an der von derselben abgewandten; eine das Rohr schräg durchschneidendes Lichtband verbindet beide Theile.

*Versuch 25.* Besonders schön zeigen sich die hierher gehörigen Erscheinungen, wenn man einen Draht einmal an der positiven, dann an der negativen Platte befestigt, ihn in einigen Windungen um die Röhre legt und dann blind enden lässt. Bei Verbindung mit der  $+$  Platte folgt die spiralig gewundene Lichtsäule dem Drahte, bei Verbindung mit der  $-$  Platte legt sie sich in die Zwischenräume zwischen den Drahtwindungen.

Während bei den langsam gedämpften Schwingungen an den den Platten zunächst liegenden Theilen des Gasraumes nur Kathodenerscheinungen auftreten, so ist dies bei den schnell gedämpften Oscillationen des primären Condensators selbst nicht der Fall; bei ihnen kommt vorzüglich die erste immer in derselben Richtung erfolgende Entladung zur Wirkung, und dadurch macht sich der Unterschied zwischen positivem und negativem Pol in hohem Grade bemerklich.<sup>1)</sup>

Erlangen, Physikal. Institut der Universität, Juni 1893.

1) Fortsetzung und Schluss dieser Arbeit folgt im nächsten Hefte.

## 2. *Ueber die Dampfdrucke wässriger Lösungen bei 0° C.; von C. Dieterich.*

Exacte Messungen des Druckes des gesättigten Dampfes einer Flüssigkeit bei gegebener Temperatur und der Verminderung, welche derselbe erfährt, wenn die Flüssigkeit andere Körper gelöst enthält, sind in neuerer Zeit von erhöhtem Interesse geworden; denn ein grosser Theil der Schlüsse, welche van t'Hoff zu seiner Theorie des osmotischen Druckes geführt haben, lassen sich nur dann mathematisch streng bez. mit genauer Beurtheilung über die Grösse der als zulässig anerkannten Vernachlässigungen verfolgen, wenn die Verminderung der Tension der gesättigten Dämpfe des Lösungsmittels über der Lösung sicher bekannt ist. Wie bei allen Zustandsänderungen, denen eine Flüssigkeit unterworfen werden kann, und welche nach den Grundsätzen der mechanischen Wärmetheorie verfolgt werden können, stets die Dampfspannung der Flüssigkeit als eine der entscheidenden Grössen auftritt, so ist auch für die osmotischen Veränderungen stets die Dampfspannung bez. die Dampfspannungsverminderung diejenige physikalische Grösse, welche die Grösse der osmotischen Veränderung bestimmt.

Namentlich dann sind die theoretischen Schlüsse, welche wir in Bezug auf den der Messung direct nicht zugänglichen osmotischen Druck aus den Dampfspannungen ziehen, gesichert, wenn die letzteren bei niedrigen Temperaturen bekannt sind; denn bei diesen ist die Anwendbarkeit des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes auf den Dampf des Lösungsmittels gewährleistet und damit eine grosse Vereinfachung unserer theoretischen Ableitungen erreicht.

Der Messung der Dampfspannung verschiedener Lösungen bei niederen Temperaturen stehen vornehmlich zwei experimentelle Schwierigkeiten im Wege. Denn bei diesen Temperaturen ist die zu messende Grösse im allgemeinen klein und daher erstens die bisher zu solchen Messungen ange-

wendeten Manometer nicht empfindlich genug, um eine genügende Genauigkeit zu erzielen, und zweitens ist es bei den bisherigen Methoden der Dampfspannungsmessung im Vacuum des Barometers kaum möglich, zu entscheiden, wie weit die Beobachtung durch die Anwesenheit von Luft im Vacuum des Barometers beeinträchtigt ist.

Wenn es überhaupt Zweck haben sollte, neue Dampfspannungsmessungen auszuführen, so musste eine Methode gefunden werden, welche beide soeben angeführten Fehlerquellen der Messung überwindet. Eine solche Methode habe ich schon früher angegeben <sup>1)</sup> und mit ihr die Dampfspannungen wässriger Salzösungen bei 0° gemessen. Jene calorimetrische Methode ist aber in ihrer Anwendung auf die Temperatur 0° beschränkt und schwierig zu handhaben, da sie die Behandlung des Bunsen'schen Eiscalorimeters verlangt. Ich suchte daher eine andere Methode directer Druckmessung auszubilden, welche ebenso wie jene calorimetrische, die Messung unabhängig von Beimengungen von Luft auszuführen gestattet und eine genügende Genauigkeit erreicht. Als geforderte und wohl für unsere heutigen Ansprüche genügende Genauigkeit erschien mir die, dass eine einzelne Messung den zu messenden Druck auf 0,01 mm Quecksilberdruck sicher zu beobachten gestattet, bei mehrfacher Wiederholung der Messung das Mittel also auf 0,005 mm Hg sicher ist.

Nach vielen vergeblichen Bemühungen ist es mir gelungen, dieses Ziel zu erreichen. Ich habe mit dieser Methode, die sogleich dargestellt werden soll, für wässrige Lösungen von Schwefel- und Phosphorsäure, Natrium- und Kalihydrat, Calciumchlorid- und -Jodid und endlich Glycerin in verschiedenen Concentrationen bei 0°, sowohl die Dampfspannungen selbst, wie unabhängig davon die Dampfspannungsverminderungen, welche die benutzten Lösungen gegen reines Wasser gleicher Temperatur zeigen, mit der oben verlangten Sicherheit gemessen. Die Methode ist nicht auf die Temperatur 0° C. beschränkt und ebenso wenig auf wässrige Lösungen; sie wird wahrscheinlich auch mit Erfolg verwendet werden können zur Messung von Dampfspannungen gemischter

1) C. Dieterici, Wied. Ann. 42. p. 513—536. 1891.



Flüssigkeiten und der Partialdrucke, welche jede der beiden Componenten der Mischung ausübt.

*Die Methode:* Als Druckanzeiger diente bei meinen Versuchen eine metallische Büchse, deren vordere Seite durch eine gewellte Metallmembran, wie sie bei den Aneroidbarometern verwendet wird, verschlossen war. Die Ausbauchungen, welche diese Membran bei einem von innen oder aussen wirkenden Ueberdruck erfuhr, wurden auf einen um eine feste Axe drehbaren Spiegel übertragen und die Drehung dieses mit Fernrohr und Scala beobachtet. Derartige Membranen sind ja schon vielfach zu Druckmessungen verwendet, so von Röntgen<sup>1)</sup>, Kirchhoff und Hansemann<sup>2)</sup>, in neuerer Zeit von M. Wien<sup>3)</sup> und anderen. Die speciellen Vorsichtsmaassregeln, welche beobachtet werden müssen, wenn man mit solchen Membranen sichere Messungen ausführen will, sollen weiter unten beschrieben werden.

Die „Aneroidbüchse“ *A* (vgl. Fig. 1) stand vertical in einer etwas grösseren Luftpumpenglocke *G*, auf deren oberen eben abgeschliffenen Rand eine starke Glasplatte luftdicht aufgekittet wurde; ein seitlicher Tubulus der ebenfalls durch eine aufgekittete plane Glasscheibe verschliessbar war, gestattete die Durchsicht zum Spiegel der Aneroidbüchse. In dem unteren Hals der Glocke war ein weiteres Glasrohr *r* eingeschliffen, durch welches ein etwas engeres Glasrohr *I* gerade hindurchgezogen war. Dieses Glasrohr *I* endet oben in einem Schliff, auf den die Aneroidbüchse *A* aufgesetzt war. Seitlich ist in das weitere Glasrohr *r* ein zweites Glasrohr *II* von gleicher Weite (8 mm) wie *I* angeblasen. Rohr *I* ge-

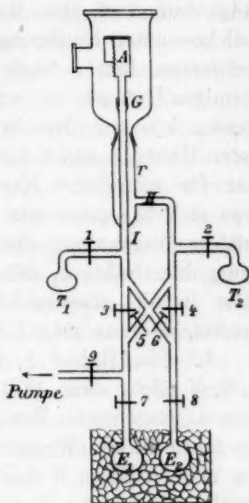


Fig. 1.

1) Röntgen, Pogg. Ann. **148**. p. 580—624. 1873.

2) Kirchhoff u. Hansemann, Wied. Ann. **21**. p. 545—562. 1884.

3) Wien, Wied. Ann. **36**. p. 834—857. 1889.

stattet also den Zugang zu dem durch die Büchse abgeschlossenen inneren Raum, Rohr *II* den Zugang zu dem die Büchse umgebenden äusseren Raum. Beide Rohre sind dann parallel weitergeführt und kreuzweis, wie es die Figur zeigt, untereinander verbunden, indem zugleich in die Verbindungen über Kreuz vier Hähne 3, 4, 5, 6 eingelegt sind. Vor den Verbindungsstellen ist an jedes Rohr seitlich je ein Glasrohr angeblasen, welche unter Einfügung der Hähne 1 bez. 2 die Verbindung zu je einem Trockengefäss  $T_1$  und  $T_2$  vermitteln, welche durch Schiffe angesetzt sind. Hinter der kreuzweisen Verbindung trägt nur noch das Rohr *I* ein seitlich angeblasenes Rohr, welches unter Einfügung des Hahnes 9 zu einer Quecksilberluftpumpe führt; beide Rohre enden dann in zwei kugelförmigen Gefässen  $E_1$  und  $E_2$ , welche durch Schiffe angesetzt werden können. Die Einfügung der in der Figur angezeichneten Hähne 7 und 8 kurz vor den kugelförmigen Endgefässen war für schnelleres Experimentiren von Wichtigkeit. Denkt man sich das gesammte System durch die Quecksilberpumpe luftleer ausgepumpt, das Gefäss  $E_1$  mit einer wässerigen Lösung, das Gefäss  $E_2$  mit reinem Wasser gefüllt und beide Gefässe in ein gemeinschaftliches Bad constanter Temperatur gesetzt, so kann man folgende Versuche ausführen.

1. Die Hähne 1, 3, 5, 7, 9 und 2 seien geschlossen, 4, 6, 8 offen, dann füllt sich sowohl der die Aneroidbüchse aussen umgebende Raum mit dem Dampf des in  $E_2$  vorhandenen reinen Wassers, als auch der innere, da ja durch den offenen Hahn 6 dem Dampf auch Zutritt zu dem oberen Theile des Rohres *I* und damit zum Inneren der Aneroidbüchse gegeben ist. Ein Ausschlag des Spiegels erfolgt also nicht. Spuren von Luft, welche während des vorangegangenen Auspumpens aus dem Wasser noch nicht entwichen sind, werden, wenn sie jetzt entweichen, den äusseren und inneren Raum gleichmässig erfüllen und daher das Druckgleichgewicht nicht stören. Die Spannung des Dampfes kann nur diejenige sein, welche der Temperatur des Bades entspricht, sofern diese die niedrigste ist, welche im Dampfraume vorkommt. Nach einigen Minuten ist man sicher, dass der Wasserdampf den genannten Raum erfüllt hat, man schliesst dann den Hahn 4 und öffnet 2, während 6 offen bleibt. Bei dieser Stellung der

Hähne wird der die Aneroidbüchse umgebende äussere Raum durch die Verbindung mit dem Phosphorsäureanhydrid im Trockengefäss  $T_2$  ausgetrocknet, während der innere Raum mit dem Wasser im Gefäss  $E_2$  in Berührung bleibt. Die Membran der Kapsel  $A$  wird also herausgedrängt, da von innen Druck wirkt, der Spiegel zeigt also einen Ausschlag, welcher dem von innen wirkenden Dampfdrucke des reinen Wassers bei der Temperatur des Bades, bei meinen Versuchen  $0^\circ \text{C.}$ , entspricht. Das Austrocknen geht um so schneller vor sich, je besser die Luftleere war; nach wenigen Minuten hat der Spiegel einen constant bleibenden Ausschlag erreicht. Nachdem dieser abgelesen ist, geht man durch Schliessen von Hahn 2 und Öffnen von Hahn 4 wieder zur Anfangsstellung der Druckgleichheit zurück und controllirt die Nulllage des Spiegels. Schliesst man jetzt Hahn 6 und öffnet 1, so trocknet man nunmehr den inneren Raum, während der äussere mit dem Wasser in  $E_2$  in Berührung bleibt. Der Ueberdruck wirkt jetzt auf die Membran von aussen nach innen, der Spiegel schlägt also in entgegengesetzter Richtung aus. Der Ausschlag muss, wenn die Mechanik der Spiegelübertragung gut ist, genau gleich dem im ersten Falle beobachteten sein. Jeder einzelne Ausschlag und ebenso die Summe beider Ausschläge — im Folgenden als Gesamtausschlag bezeichnet — ist ein Maass für die Dampfspannung des reinen Wassers bei  $0^\circ$ , unabhängig von der Anwesenheit von kleinen Luftmengen.

2. Die Hähne 4, 6, 8, 9 bleiben dauernd geschlossen; im übrigen verfahren wir, wie beim ersten Versuch, indem wir jetzt nur den Dampf der in  $E_1$  enthaltenen Lösung benutzen und durch leicht übersehbares Stellen der Hähne 1, 2, 3 und 5 einmal den äusseren Raum austrocknen und den inneren mit der in  $E_1$  enthaltenen Lösung in Verbindung lassen oder umgekehrt. Auch hier erhält man die Ausschläge nicht beeinflusst von der Anwesenheit von kleinen Luftmengen, auch hier ist jeder einzelne Ausschlag und ebenso die Summe beider, der Gesamtausschlag, ein Maass für die Dampfspannung der in  $E_1$  enthaltenen Lösung, und wenn die Ausschläge des Spiegels und die Ausbauchungen der Membran den Ueberdrucken genau proportional sind, ist das Verhältniss des Gesamtausschlages beim Versuch 2 zu dem des Versuches 1 direct gleich

dem Verhältniss der Dampfspannung  $p_s$  der Lösung zu derjenigen des reinen Wassers  $p_w$  bei derselben Temperatur.

3. Wir messen drittens die Dampfspannungsverminderung  $p_w - p_s$ , indem wir von der Anfangsstellung des Versuches 2 ausgehen, also die Hähne 1, 2, 4, 6, 9 geschlossen, 3, 5, 7, 8 offen halten. Bei dieser Stellung füllt sich der äussere und innere durch die Aneroidkapsel getrennte Raum gleichmässig mit dem Dampf der Lösung; schliesst man nun den Hahn 5 und öffnet 4 oder schliesst man 3 und öffnet 6, so wird im ersten Falle der Dampf des reinen Wassers zu dem im äusseren Raume schon vorhandenen, der Lösung entnommen, hinzugelassen, während im Inneren letzterer allein bestehen bleibt; im zweiten Falle umgekehrt. Die am Spiegel abgelesenen Ausschläge müssen auch jetzt einander gleich und entgegengesetzt sein; ihre Summe ist ein Maass für die Dampfspannungsdifferenz  $p_w - p_s$ , und wenn die Spiegelausschläge den Drucken genau proportional sind, muss die Summe der Ausschläge der Versuche 2 und 3 gleich dem Gesamtausschlag beim Versuche 1 sein.

Die Berechnung der Drucke ist einfach; wenn wir mit  $A_1, A_2, A_3$  die Gesamtausschläge im Versuch 1, 2 bez. 3 bezeichnen, so ist:

$$A_2 : A_1 = p_s : p_w$$

$$A_3 : A_1 = (p_w - p_s) : p_w.$$

Die geschilderte Versuchsanordnung bietet, wie aus dem Vorstehenden ersichtlich ist, die Möglichkeit, sowohl die Dampfspannung einer Lösung durch diejenige des reinen Lösungsmittels selbst zu messen, wie auch unabhängig davon die Dampfspannungsverminderung durch dasselbe Maass zu bestimmen. Die Beobachtungen sind nicht getrübt durch die Anwesenheit von kleinen Luftmengen; sie controlliren sich gegenseitig dadurch, dass stets die Summe der Ausschläge für  $p_s$  und  $p_w - p_s$  gleich dem für  $p_w$  beobachteten sein muss. Das Standardmaass, der Ausschlag für  $p_w$ , kann zu jeder Zeit wieder beobachtet werden.

Bei meinen Versuchen habe ich mich zunächst darauf beschränkt, nur wässrige Lösungen bei  $0^\circ$  zu untersuchen; es ist offenbar, dass man ebenso auch Lösungen anderer Lösungs-

mittel untersuchen kann, wenn man geeignete Absorbenten für sie findet, und ebenso auf andere Temperaturen übergehen kann, wenn man dieselben nur genügend constant halten kann und sofern dieselben niedriger sind, als die des Beobachtungsraumes. Von den Temperaturschwankungen des letzteren sind die Beobachtungen unabhängig.

Die Ausführung der beschriebenen Methode verlangte eine Reihe von Abänderungen von der mehr schematischen Form der Versuchsanordnung, welche bisher angegeben ist.

Zunächst war es unthunlich, dem Dampfe der in  $E_1$  und  $E_2$  enthaltenen Flüssigkeiten den Zugang zu den vorderen Räumen durch Einschaltung von Hähnen zu erschweren. Ein jeder solcher Hahn bringt durch seine verhältnissmässig enge Durchbohrung eine Reibung hervor, welche namentlich bei geringen Ueberdrucken die Herstellung des Endzustandes verzögert. Dazu kommt, dass es kaum möglich ist, Hähne, welche oftmals umgestellt werden müssen, dauernd luftdicht schliessend zu erhalten. Deshalb wurden sämtliche Hähne bis auf die Hähne 7 und 8 entfernt und durch Barometerverschlüsse ersetzt. Zu dem Zwecke wurden die Rohre *I* und *II* auf ein passendes Stativ horizontal fest aufgelegt und an allen den Stellen, wo in der Figur Hähne verzeichnet sind, U-förmig gebogene Rohre von derselben Weite (8 mm) wie *I* und *II* eingefügt, an deren Rundung ein Barometerrohr angeblasen war. Jedes dieser sieben die Hähne 1—6 und 9 ersetzenden Barometer tauchte unten in einen mit Hg gefüllten mittelgrossen Standcylinder; durch passendes Heben oder Senken dieser konnte das Barometerniveau entweder in die Schenkel des U-förmigen Rohres verlegt werden oder die Rundung frei lassen. Der Ersatz der in der Figur gezeichneten Hähne durch Barometer bot ausser dem Vortheil des absolut dichten Verschlusses und der Vermeidung zu enger Hähne noch den Vortheil, dass alle Verbindungen oder Abschlüsse ohne jede Erschütterung des Apparates erfolgen konnten.

Das ganze Röhrensystem war, von den Schliffen anfangend, mit denen die Gefässe  $E_1$  und  $E_2$  angesetzt waren, bis zu denjenigen, mit denen die Trockengefässe  $T_1$  und  $T_2$  und demjenigen, auf dem die Glocke *G* aufgesetzt war, mit allen sieben Barometern aus einem Stück zusammengeblasen und

ein- für allemal fest aufgestellt. Sämmtliche noch verbleibenden Schliffe und die zwei Hähne 7 und 8 waren mit Quecksilber gedichtet. Die letzteren hatten den Zweck, zu verhindern, dass beim Abnehmen der Gefässe  $E_1$  und  $E_2$  behufs Füllung mit neuer Lösung sich der ganze immerhin voluminöse Apparat mit Luft füllte und man dann die langwierige Arbeit des Auspumpens wiederholen musste. Indem man den Hahn 7 schloss, konnte das die Lösung aufnehmende Gefäss  $E_1$  abgenommen, gereinigt, frisch gefüllt und wieder angesetzt werden, ohne dass Luft in die übrigen Theile des Apparates gelangte. Oeffnete man dann allmählich den Hahn, so konnte die Luft aus  $E_1$  gleich in das Vacuum der Pumpe gelassen und von dieser fortgeschafft werden.

Eine weitere kleinere experimentelle Veränderung war durch die Forderung bedingt, dass während des Versuches die Lösung umgeschüttelt werden musste. Jeder, der mit Dampfspannungsmessungen sich beschäftigt hat, weiss, dass bei nicht homogenen Flüssigkeiten infolge der Dampfentziehung Konzentrationsänderungen in der oberflächlichen Schicht der Lösung eintreten, die sich nur langsam durch Diffusion ausgleichen. Vermeidet man diese Fehlerquelle nicht durch tüchtiges Umrühren, so erhält man stets geringere Dampfspannungen, als der Concentration zukommen. Eine kurz vor  $E_1$  eingesetzte Kundt'sche Feder gab bei meinen Versuchen genügende Beweglichkeit, um die in  $E_1$  enthaltene Lösung umzuschütteln.

Die Quecksilberluftpumpe war durch Schliff und eine Kundt'sche Feder mit dem Röhrensystem verbunden. Ich benutzte eine selbstthätige Quecksilberluftpumpe nach der Construction des Hrn. A. Raps.<sup>1)</sup> Wer mit dieser Pumpe gearbeitet hat, wird es Hrn. Raps danken, dass er uns durch seine sinnreiche Construction der lästigen stundenlangen Mühen des Auspumpens grosser Räume überhoben hat. Die Pumpe arbeitet mit völliger Sicherheit. Das Vacuum, welches bei meinen Versuchen mit ihr hergestellt wurde, enthielt höchstens nur noch Luft von tausendstel Millimeter Quecksilberdruck.

Für die Kittungen verwendete ich mit Vortheil sogenannten

1) A. Raps, Wied. Ann. 43. p. 629—638. 1891.



Chatterton-Compound Kitt von Kaiser und Schmidt in Berlin, eine guttaperchaartige Kittmasse. Die Kittungen sowie der ganze Apparat hielt wochenlang absolut luftdicht.

*Die Aneroidkapsel.* Ich halte es nicht für unnöthig, die Construction des bei meinen Versuchen benutzten Druckmessers genau anzugeben. Ich hoffe dadurch anderen Experimentatoren die monatelangen vergeblichen Mühen zu ersparen, welche ich erst durchzumachen hatte, bis ich zu der für meine Zwecke allein geeigneten Construction kam.

Die Büchse *A* (Fig. 2)

war aus Messing gearbeitet, kreisrund, von 7 cm Durchmesser und 1,5 cm Höhe; auf ihre vordere Seite wurde die gewellte Metallscheibe aufgelegt und durch einen aufschraubbaren Ring fest angedrückt. Damit die Wellblechmembran bei gleichen Drucken gleiche Durchbiegungen nach aussen und innen erleidet, ist es nothwendig, dass der aufzuschraubende Ring genau ebenso weit ausgedreht ist, wie die ringförmige Wand der Büchse.

Zum Dichten der Verschraubung verwendet man mit Vortheil einen ringförmigen Streifen von etwas dickerem Stanniol, welches leicht eingefettet und unter den aufzuschraubenden Ring gelegt wird.

Die Büchse trägt oben einen genügend starken Bügel *B*, welcher durch eine Haltescheibe und Schraube auf einem auf der Wand der Büchse aufgelegten Lager aufgeschraubt und festgehalten werden kann; zu besserer Einstellung dieses Bügels dient die Schraube  $S_1$ . Der Bügel trägt an seinem vorderen Arm, in einem Schlitten beweglich und durch die Schraube  $S_2$  gut einstellbar zwei Backen, zwischen welche die Spiegelübertragung eingeklemmt wird.

Die Spiegelübertragung ist von verschiedenen Forschern

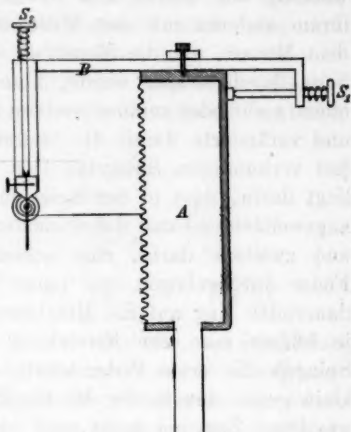


Fig. 2.

verschieden ausgeführt. Röntgen verwendete einen um eine Axe drehbaren Spiegel, gegen den ein auf die Mitte der Membran aufgesetzter Stift stiess. Bei dieser Construction liegt der Spiegel nur durch sein eigenes Gewicht auf dem stossenden Stift auf. Diese Auflage ist nicht stets dieselbe, und daher ist es schwierig, wenn nicht bei sehr empfindlicher Uebertragung unmöglich, Nullpunktsunsicherheiten zu vermeiden. Kirchhoff und Hansemann ersetzten daher die Axe durch eine kurze metallische Feder; eine zweite dünnere Feder war rechtwinkelig zur ersten mit ihrem einen Ende mit dieser mit ihrem anderen mit der Mitte der Membran verbunden. In dem Maasse, als die Membran nach der einen oder anderen Seite durchgebogen wurde, übte sie durch die zweite Feder einen mehr oder minder starken Zug auf die erste Feder aus, und veränderte damit die Stellung des mit der ersten Feder fest verbundenen Spiegels. Der Nachtheil dieser Construction liegt darin, dass in der Spiegelübertragung elastische Federn angewendet sind und daher elastische Nachwirkungen auftreten, und zweitens darin, dass schon in der Ruhelage die erste Feder durchgebogen sein muss. Diese Feder übt also einen dauernden Zug auf die Membran aus, der um so stärker ist, je kürzer man zur Erreichung einer grossen Drehung des Spiegels die erste Feder wählt. Ist der zu messende Druck klein gegen den in der Mechanik der Spiegelübertragung verwendeten Zug, so misst man eine kleine Grösse nur durch die Veränderung einer viel grösseren. Das ist unvortheilhaft. Kirchhoff und Hansemann konnten diese Construction anwenden, weil bei ihnen die zu messenden Drucke sehr viel grössere waren, als bei meinen Versuchen.

Nach langem Probiren fand ich folgende Construction als die beste; ein hiesiger geschickter Uhrmacher führte dieselbe aus:

Durch die Zinken eines gabelförmigen Halters  $H$  (Fig. 3a) sind zwei feine Schrauben  $s_1$  und  $s_2$  geführt, welche an ihren einander zugekehrten Enden mit Steinlagern versehen sind; in ihnen liegt eine fein zugespitzte Stahlaxe  $a$ , wie sie bei der Unruhe unserer Taschenuhren Verwendung findet. Mit der Stahlaxe ist eine kleine Metallplatte  $P$ , auf welche der Spiegel aufgekittet wird, fest verbunden. Durch ein kleines

Loch dieser Metallplatte wird ein Fädchen  $f$  von etwa 4 cm Länge hindurchgezogen mit seinem einen Ende an dem Metallplättchen, mit seinem anderen in der Mitte der Metallmembran der Büchse fixirt. Damit dieses Fädchen durch einen gelinden Zug stets gleichmässig gespannt erhalten wird, ist eine feine Unruhefeder  $u$  um die Stahlaxe geschlungen mit ihrem einen Ende an dieser, mit ihrem anderen in einer Durchbohrung des Halters fixirt. Diese Spirale übt, wie aus Fig. 3b ersichtlich ist, auf Axe und Plättchen einen Zug aus, der den Faden  $f$  mit einer Kraft spannt, welche dadurch, dass man die Spirale mehr oder weniger stark anspannt, variirt werden kann. Bei meinen Versuchen hielt das Gewicht von 2 g am Fädchen der Spannung der Spirale das Gleichgewicht. Als Fädchen konnte nicht ein Coconfaden verwendet werden, da dieser im Dampf- raume als Hygroskop gewirkt hätte.

Quarzfäden erwiesen sich als unbrauchbar; dieselben sind wohl gegen tordirende Kräfte sehr widerstandsfähig,

aber nicht gegen Biegungen. Da an der Stelle, wo der Faden am Plättchen fest ist, stets solche vorkamen, wurden die Quarzfäden immer nach wenigen Tagen des Gebrauchs an dieser Stelle brüchig und zerrissen. Fein ausgezogene Glasfäden erwiesen sich für die hier vorliegenden Forderungen am vortheilhaftesten.

Damit die Spirälübertragung geometrisch richtig die Bewegungen der Membran wiedergibt, sind folgende Bedingungen zu erfüllen. Der Faden muss erstens bei einer Ablenkung in der Sinuslinie des Ablenkungswinkels stehen; aus diesem Grunde sind auch die Ausschläge auf den Sinus des Ablenkungswinkels zu reduciren. Das ist genügend genau erfüllt, wenn der Faden lang ist gegen den Abstand seines Fixpunktes am Plättchen von der Drehaxe. Bei meinen Versuchen war die erstere Länge 4 cm, die zweite ca. 1 mm. Damit zweitens gleichen und entgegengesetzten Durchbiegungen der Membran gleiche und entgegengesetzte Ablenkungswinkel des Spiegels entsprechen, muss der Faden in der Ruhelage

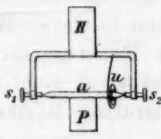


Fig. 3a.



Fig. 3b.

senkrecht stehen zu der Verbindungslinie zwischen seinem Angriffspunkte am Plättchen und der Axe. Zur sicheren Erlangung dieser Einstellung dienten die auf Fig. 2 verzeichneten Schrauben  $S_1$  und  $S_2$ .

Zur Zeichnung einer möglichst grossen Empfindlichkeit bieten sich zwei Wege dar; entweder man wählt eine möglichst dünne Membran oder man steigert die Empfindlichkeit der Spiegelübertragung dadurch, dass man den Angriffspunkt des Fadens möglichst nahe an die Axe heranlegt.

Der erste Weg führt nur zum Theil zum Ziel; denn wählt man die Membran aus dem dünnsten Kupferschablonenblech, so verliert man in Folge elastischer Nachwirkung an Genauigkeit das, was man an Empfindlichkeit gewonnen hat. Derartige Membranen stellen sich bei Einwirkung eines Druckes nicht sogleich in die diesem entsprechende Lage, sondern wandern erst langsam in die Endlage, ebensowenig kehren sie nicht sicher in die Ruhelage zurück. Die sich so zeigende elastische Nachwirkung ist nicht proportional dem Ausschlag und daher lassen derartige Membranen nicht genügend sichere Messungen zu.

Von diesem Uebelstande waren Membranen aus Neusilberblech frei, wenn dieselben nicht zu dünn abgeschliffen waren und — was sich sehr vortheilhaft erwies — wenn möglichst viel concentrische Wellungen in sie eingedrückt waren. Mit einer derartigen Membran sind die im Folgenden mitgetheilten Messungen ausgeführt; die bei meinen Versuchen erreichte Empfindlichkeit war die, dass die Dampfspannung des Wassers bei  $0^\circ$ , wenn ihr Druck nur von einer Seite wirkte, eine Ablenkung des Spiegels um rund  $3^\circ 30'$  bewirkte oder 170 Scalentheile auf der in Millimeter getheilten senkrecht stehenden Scala ergab, welche mit dem Fernrohr 1,4 m vom Spiegel entfernt stand. Der Gesamtausschlag für reines Wasser von  $0^\circ$  war rund 340 Scalentheile gleich 4,62 mm Hg nach meinen früheren Messungen. Einem Scalentheil entsprach also 0,0136 mm Hg; da mit Sicherheit 0,1 Scalentheil abgelesen werden konnte, so war der kleinste durch die Kapsel angezeigte Druck 0,00136 mm Hg. Die Nullpunktsunsicherheit betrug selten 0,5 Scalentheile.

*Die Ausführung der Versuche.* Von den Lösungen wurden

auf einer Waage, welche 0,01 g angab, stets etwa 100 ccm hergestellt; mit einem Theile der Lösung das vom Apparat abgenommene Gefäss  $E_1$  mehrmals ausgespült, mit etwa 50—60 ccm Lösung dann frisch beschickt, wieder angesetzt, ausgepumpt und über Nacht in Verbindung mit dem Apparat stehen gelassen. Am nächsten Morgen wurde die Luft, welche sich aus der Lösung entwickelt hatte, fortgepumpt und hiernach mit den Versuchen begonnen. Das Gefäss  $E_2$  war stets mit reinem Wasser gefüllt. Ein Versuch verlief in der Weise, wie es folgender Auszug aus meinem Beobachtungsjournal für eine wässerige Schwefelsäurelösung erkennen lässt.

				Gesammtausschlag
Lösung:	Nullpunkt	488,0		
	innen trocken	639,2	+ 151,1	
	Nullpunkt	488,2		302,4
	aussen trocken	336,8	- 151,3	
	Nullpunkt	488,0		
Wasser:	innen trocken	660,6	+ 172,4	
	Nullpunkt	488,4		343,9
	aussen trocken	316,7	- 171,5	
	Nullpunkt	488,0		
Differenz:	aussen W. innen Lag.	508,9	+ 20,7	
	Nullpunkt	488,3		41,1
	innen W. aussen Lag.	467,7	- 20,4	
	Nullpunkt	488,0		

Reducirt man die Scalenausschläge auf den Sinus des Ablenkungswinkels, so erhält man folgende Gesamtausschläge:

$$p_w = 341,9, \quad p_s = 301,0, \quad p_w - p_s = 41,1.$$

Die Beobachtungen zeigen, dass die Ausschläge nach beiden Seiten hin innerhalb sehr enger Grenzen einander gleich sind und dass die Summe der Gesamtausschläge für  $p_s$  und  $p_w - p_s$  demjenigen von  $p_w$  gleich ist. Daraus folgt, dass der angewendete Druckanzeiger den Drucken genau proportional functionirt, diese selbst also durch einfache Proportionierung zu berechnen sind.

Die Beobachtungen der Dampfspannung der Lösung und der Dampfspannungsdifferenz wurden je drei- bis viermal wiederholt und die Mittelwerthe zur Berechnung benutzt. Das Standardmaass, der Gesamtausschlag für den Dampf-

druck des reinen Wassers bei 0° musste, da an der ganzen Aufstellung im Verlaufe der Beobachtungen nichts geändert wurde, stets derselbe sein. Er wurde ziemlich täglich einmal beobachtet; es wurden so 35 Beobachtungen für ihn ausgeführt, welche Zahlen zwischen 344,5 und 341,9, im Mittel (reducirt) 341,5 ergaben. Die Abweichungen der einzelnen Ausschläge vom Mittel können durch die Temperaturschwankungen des schmelzenden Eises, welches die Gefässe  $E_1$  und  $E_2$  umgab, erklärt werden. Indessen habe ich in Anbetracht der Kleinheit der Abweichungen geglaubt, das Gesamtmittel der Berechnung zu Grunde legen zu können.

Bei den sehr verdünnten und den sehr concentrirten Lösungen war eine der zu messenden Grössen  $p_w - p_s$  oder  $p_s$  sehr klein. Es wurde dann stets nur die kleinere gemessen, denn es hat keinen Sinn, eine sehr kleine Grösse durch die Differenz zweier grossen zu bestimmen.

*Die Resultate.* Ich stelle die Beobachtungsergebnisse tabellarisch zusammen. Die Verdünnungsgrade der angewendeten Lösungen sind in Vielfachen der Normallösung angegeben; es folgen die Angaben für die Dampfdrucke  $p_s$  der Lösung und ihrer Dampfdruckverminderung  $p_w - p_s$ , gemessen durch den Dampfdruck  $p_w$  des reinen Wassers. Diese Angaben sind die directen Versuchsergebnisse, jede Zahl ist das Mittel aus drei bis sechs Beobachtungen; wären diese absolut genau, so müsste die Summe  $[p_s + (p_w - p_s)]/p_w$  die Einheit ergeben; der Fehler, mit dem die Messungen behaftet sind, ist aus der mit  $\Sigma$  überschriebenen Spalte erkenntlich. Zur weiteren Berechnung von  $p_s$  ist  $p_w$  meinen früheren Messungen gemäss gleich 4,62 mm Hg gesetzt. Bei dieser Berechnung ist der aus der vorangegangenen Spalte ersichtliche Fehler berücksichtigt.

Tabelle I.

1 Wässrige Lösungen von Schwefelsäure. Die benutzte „reine concentrirte“ Schwefelsäure wurde durch Ausfällen mit  $\text{BaCl}_2$  analysirt; sie ergab 98,8 Proc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Dieses Resultat ist bei Berechnung der Verdünnung berücksichtigt.

Concentration	$\frac{p_s}{p_w}$	$\frac{p_w - p_s}{p_w}$	$\Sigma$	$p_s$
0,607 n	—	0,01835	—	4,535 mm Hg
1,040 n	—	0,0363	—	4,452
1,903 n	—	0,0728	—	4,284



Concentration	$\frac{p_s}{p_w}$	$\frac{p_w - p_s}{p_w}$	$\Sigma$	$p_s$
2,681 n	0,8798	0,1199	0,9997	4,065 mm Hg
3,792 n	0,7923	0,2059	0,9982	3,664
4,908 n	0,7023	0,3003	1,0026	3,238
5,598 n	0,6381	0,3597	0,9978	2,952
8,164 n	0,4489	0,5495	0,9984	2,077
9,430 n	0,3629	0,6360	0,9989	1,679
11,69 n	0,2611	0,7387	0,9998	1,206
16,19 n	0,1243	0,8780	1,0023	0,569
22,18 n	0,0355	—	—	0,164

2. Phosphorsäure  $H_3PO_4$ . Moleculargewicht 98. Die benutzte Ortho-Phosphorsäure war 91 proc. von C. A. F. Kahlbaum bezogen.

Concentration	$\frac{p_s}{p_w}$	$\frac{p_w - p_s}{p_w}$	$\Sigma$	$p_s$
0,984 n	—	0,02378	—	4,510 mm Hg
2,278 n	—	0,05254	—	4,377
4,020 n	0,8960	0,1059	1,0019	4,135
7,914 n	0,7577	0,2442	1,0019	3,496
12,74 n	0,5851	0,4131	0,9982	2,710
22,47 n	0,3875	0,6636	1,0009	1,557
39,88 n	0,1380	0,8626	1,0006	0,636

3. Natriumhydroxyd NaOH. Moleculargewicht: 40.

Concentration	$\frac{p_s}{p_w}$	$\frac{p_w - p_s}{p_w}$	$\Sigma$	$p_s$
1,355 n	—	0,0414	—	4,429 mm Hg
2,945 n	—	0,1030	—	4,144
5,125 n	0,7759	0,2201	0,9960	3,598
6,81 n	0,6790	0,3234	0,9964	3,118
8,795 n	0,5446	0,4530	0,9976	2,516
11,86 n	0,3513	0,6482	0,9995	1,624
14,90 n	0,2223	0,7756	0,9979	1,027

4. Kaliumhydroxyd KOH. Moleculargewicht 56.

Concentration	$\frac{p_s}{p_w}$	$\frac{p_w - p_s}{p_w}$	$\Sigma$	$p_s$
0,995 n	—	0,02832	—	4,489 mm Hg
1,939 n	—	0,0571	—	4,356
3,232 n	—	0,0922	—	4,196
4,846 n	0,8429	0,1557	0,9986	3,893
7,214 n	0,7521	0,2495	1,0016	3,470
11,94 n	0,5614	0,4386	1,0000	2,593
19,14 n	0,3352	0,6655	1,0007	1,547
31,23 n	0,1374	0,8614	0,9988	0,638

5. Krystallisirtes Calciumchlorid ( $\text{CaCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ ). Moleculargewicht 218,4. Die Concentration ist auf krystallwasserhaltiges Salz berechnet.

Concentration	$\frac{p_s}{p_w}$	$\frac{p_w - p_s}{p_w}$	$\Sigma$	$p_s$
0,982 n	—	0,0443	—	4,415 mm Hg
1,996 n	—	0,1046	—	4,137
4,976 n	0,7144	0,2876	1,0020	3,296
10,44 n	0,4925	0,5065	0,9990	2,277

6. Calciumjodid  $\text{CaJ}_2$  wasserfrei. Moleculargewicht 293.

Concentration	$\frac{p_s}{p_w}$	$\frac{p_w - p_s}{p_w}$	$\Sigma$	$p_s$
0,992 n	—	0,0440	—	4,417 mm Hg
2,032 n	0,8913	0,1069	0,9982	4,122
4,845 n	0,6560	0,3432	0,9992	3,033
6,934 n	0,4958	0,5065	1,0023	2,285

7. Glycerinlösungen  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3$ . Moleculargewicht 92. Das Glycerin wurde, um es möglichst wasserfrei in Lösung zu bringen, längere Zeit auf 170 bis 180° C. erhitzt. Ob dasselbe darnach völlig wasserfrei war, kann nicht mit Sicherheit verbürgt werden. Die hierdurch in Bezug auf die Concentrationsberechnung entstehende Unsicherheit ist bei den grossen Verdünnungen klein, kommt dagegen bei den concentrirteren Lösungen in Betracht und lässt die höheren Concentrationen zu gross erscheinen.

Concentration	$\frac{p_s}{p_w}$	$\frac{p_w - p_s}{p_w}$	$\Sigma$	$p_s$
2,309 n	—	0,04065	—	4,432 mm Hg
5,581 n	—	0,1072	—	4,125
9,581 n	0,8206	0,1813	1,0019	3,787
20,16 n	0,6730	0,3255	0,9985	3,113
39,51 n	0,4991	0,5012	1,0003	2,305

Lenkt man die Aufmerksamkeit auf die mit  $\Sigma$  überschriebenen Spalten, so erkennt man, dass die dort stehenden Zahlen im Durchschnitt um  $\pm 0,002$  von der Einheit abweichen; also dass die Summe der Fehler der beiden voneinander gänzlich unabhängigen Messungen der Dampfspannung  $p_s$  der Lösungen und der Dampfspannungsverminderungen  $p_w - p_s$  gegen reines Wasser im Durchschnitt  $0,002 p_w$  beträgt. Somit können wir die unter  $p_s$  verzeichneten Zahlen auf etwa  $0,001 p_w$  sicher ansehen, d. h. einen Fehler von nur  $0,005 \text{ mm Hg}$  zulassen.

Zeichnet man, wie es in Fig. 4 geschehen ist<sup>1)</sup>, die Curven auf, welche die Dampfspannung der Lösungen bei 0° C. in ihrer Abhängigkeit von der Concentration ( $n$ ) darstellt, so zeigen diese Curven sämtlich ein allen gemeinsames charakteristisches Verhalten: sie beginnen bei  $n = 0$  mit einer für jeden gelösten Stoff specifischen Neigung gegen die Horizontale, die Neigung wird mit abnehmender Verdünnung oder mit

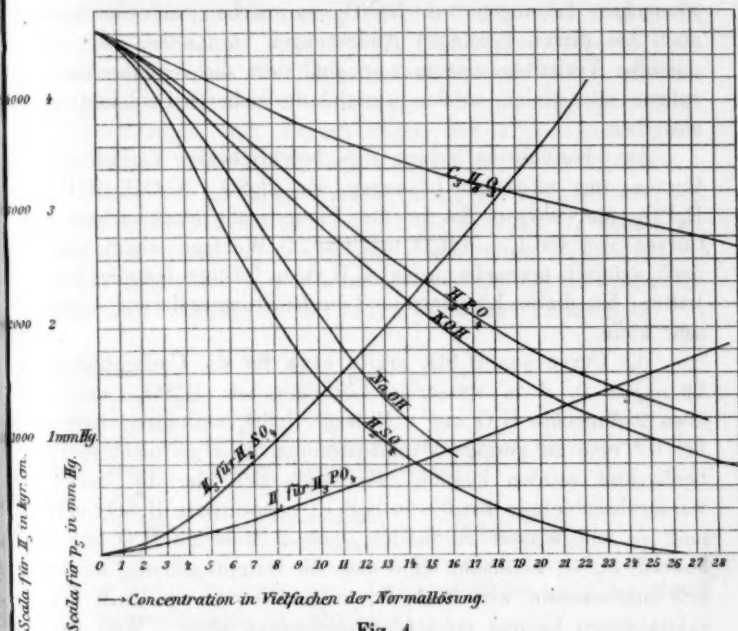


Fig. 4.

wachsendem  $n$  durchgängig continuirlich grösser, bis die Neigung ein gewisses Maximum erreicht, welches eine ziemlich ausgedehnte Strecke weit bestehen bleibt, dann haben die Curven sämtlich einen zweiten Wendepunkt; ihre Neigung wird wieder geringer, sie nähern sich, wie eine Exponentialcurve, dem Endwerth Null.

1) Die Curven der Calciumsalze sind, um die Uebersichtlichkeit nicht zu stören, weggelassen.

Genau dasselbe Verhalten beobachtete G. Tammann<sup>1)</sup> bei 100°, ein Beweis für die Gültigkeit des Babo'schen Gesetzes auch für diese Lösungen, und ebenso gaben meine früheren Beobachtungen an Salzlösungen bei 0° dasselbe Verhalten in Bezug auf den ersten Theil der Curven; der letzte konnte dort, wegen der beschränkten Löslichkeit der Salze, nicht beobachtet werden. Eine Ausnahme schienen nur die wässerigen Lösungen von  $\text{NaNO}_3$  zu machen, indessen sind auch bei diesen Lösungen Andeutungen vorhanden, dass sie dasselbe Verhalten zeigen, nur sind dort die Neigungsänderungen sehr kleine, so dass sie sich der sicheren Beobachtung entziehen.

Am deutlichsten zeigen den beschriebenen Verlauf die Curven für wässrige Lösungen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und ebenso die in die Figur nicht eingezeichneten Curven von  $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CaJ}_2$ . Weniger scharf, aber doch deutlich erkennbar, zeigt  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$  in Lösung dasselbe Verhalten; bei diesen Lösungen sind die Richtungsänderungen nur sehr klein.

Die Curve von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ergibt etwa für die Concentration  $26 \text{ n } p_s = 0$ , d. h. wässrige Lösungen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , welche etwa 2 Molecüle  $\text{H}_2\text{O}$  auf 1 Molecül  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthalten, haben bei 0° eine so geringe Dampfspannung, dass sie nicht mehr beobachtet werden konnte. Es zeigte sich hier die starke, wasserabsorbirende Kraft von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; concentrirte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vermag so viel Wasser zu binden, dass 2 Molecüle  $\text{H}_2\text{O}$  auf 1 Molecül  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kommen, ohne dass die Dampfspannung merklich zugenommen, also auch die wasserabsorbirende Kraft der entstandenen Lösung merklich abgenommen hätte. Weit weniger energisch wirkt  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Nimmt man das Raoult'sche Gesetz der Dampfspannungsverminderung als ein allgemein gültiges Naturgesetz an, so könnte man aus den Beobachtungen der Dampfspannung der verdünnten Lösungen, z. B. der Normallösungen, die Dissociationscoefficienten im Sinne der Dissociationshypothese von Arrhenius berechnen. Man erhält so z. B. für die Normallösung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fast genau den Dissociationscoefficient 2

1) G. Tammann, Wied. Ann. 24. p. 523—569. 1885.

in glänzendster Uebereinstimmung mit der Anschauung, dass bei starker Verdünnung der Zerfall in die Ionen ein vollständiger ist. Indessen würde die Berechnung desselben Coefficienten aus der Beobachtung bei 0,607  $n$  einen kleineren, bei 1,903  $n$  einen grösseren Werth ergeben, im entschiedensten Widerspruch mit jener Anschauung.

Es erscheint mir weniger wichtig, die Einzelheiten meiner Beobachtungen zahlenmässig mit den Daten von Arrhenius zu vergleichen, als vielmehr die hier allgemein beobachtete Erscheinung, dass die Dampfspannungsverminderung schneller zunimmt als die Concentration, eine Erscheinung, welche den Beobachtungen und Berechnungen der Dissociationstheorie entschieden widerspricht, diesen gegenüber zu rechtfertigen.

Bevor ich zu dieser Aufgabe übergehe, berechne ich noch für die neu beobachteten Lösungen die Arbeiten  $\Pi$ , welche der osmotische Druck  $P$ , der Lösung gegen reines Wasser von 0° leisten muss, um 1 gr Wasser aus der Lösung zu entfernen. Diese Arbeit ist durch die van't Hoff'sche<sup>1)</sup> Gleichung

$$\Pi = R \vartheta \cdot \ln \frac{p_w}{p}$$

bestimmt, in der  $R$  die Gasconstante für 1 gr Wasser, also nach meinen früheren Beobachtungen<sup>2)</sup>:

$$R = 47,095 \frac{\text{Grammmeter}}{\text{Grad Celsius}} = 4,7095 \left( \frac{\text{km cm}}{^\circ \text{Celsius}} \right)$$

und  $\vartheta = 273$  zu setzen ist. Das Verhältniss  $p_w : p$ , ist direct den Beobachtungen zu entnehmen.

1) Hr. Arrhenius hat daran Anstoss genommen (Z. S. phys. Chem. 10. p. 91. 1892), dass ich in meiner letzten Arbeit nach Ableitung dieser Gleichung im weiteren Verlauf der Discussion die Wendung „unsere Gleichung (6)“ gebraucht habe. Ich glaubte gegen Missdeutungen genügend geschützt zu sein, wenn ich im Eingang jener Betrachtungen hervorhob, dass sie von van't Hoff herrührten und von vielen Anderen, so auch von Hrn. Pupin mit gleichem Erfolg durchgeführt seien. Um jeden Zweifel auszuschliessen werde ich fortan mit Arrhenius jene Gleichung als die „van't Hoff'sche bezeichnen.

2) Wied. Ann. 38. p. 1—26. 1889.

Tabelle II.

Conc.	$\Pi_z$	Conc.	$\Pi_z$	Conc.	$\Pi_z$
1. $\text{H}_2\text{SO}_4$		3. NaOH		5. $(\text{CaCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O})$	
0,607 n	23,66 kgem	1,355 n	54,14 kgem	0,982 n	58,25 kgem
1,040 n	47,32	2,945 n	139,8	1,996 n	270,4
1,903 n	97,07	5,125 n	321,2	4,976 n	434,1
2,681 n	164,6	6,81 n	505,4	10,44 n	909,5
3,792 n	297,8	8,795 n	781,4		
4,908 n	456,8	11,86 n	1344,0		
5,598 n	575,8	14,9 n	1934,0		
8,164 n	1028,0			6. $\text{CaJ}_2$	
9,43 n	1301,0			0,992 n	57,61 kgem
11,69 n	1727,0			2,032 n	146,4
16,19 n	2693,0			4,845 n	541,4
22,18 n	4170,0			6,934 n	905,1
2. $\text{H}_3\text{PO}_4$		4. KOH		7. $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	
0,984 n	30,73 kgem	0,995 n	36,13 kgem	2,309 n	53,23 kgem
2,278 n	69,18	1,939 n	75,46	5,581 n	145,6
4,02 n	142,3	3,232 n	123,7	9,581 n	255,8
7,914 n	358,2	4,846 n	218,9	20,16 n	507,5
12,74 n	685,7	7,214 n	368,1	39,51 n	894,1
22,47 n	1398,0	11,94 n	742,5		
39,88 n	2551,0	19,14 n	1407,0		
		31,23 n	2548,0		

Zwei der Curven, welche durch diese Zahlenreihen fixirt sind, finden sich auf Fig. 4 p. 63 wiedergegeben<sup>1)</sup>; die Curven zeigen, dass die osmotischen Arbeiten bei grossen Verdünnungen durchaus nicht der Concentration proportional wachsen, sondern entgegen den Anschauungen der Dissociationstheorie mit zunehmender Concentration immer schneller und schneller, um dann in demjenigen Concentrationsintervall, wo die Curve für  $p_z$  als Exponentialcurve angesehen werden kann, in gerade Linien überzugehen. Die Curven machen den Eindruck hyperbolischer Curven, lassen sich aber nicht als Hyperbeln darstellen.

Die nicht eingetragenen Curven für die übrigen Lösungen zeigen dasselbe Verhalten; kleine Abweichungen kommen — vermuthlich infolge des uncontrolirbaren Wassergehaltes des Glycerins — bei den Lösungen dieses Stoffes vor.

Will man von den osmotischen Arbeiten übergehen zu den osmotischen Drucken, so hat man die Zahlen für  $\Pi_z$  zu

1) Als Ordinate gilt für diese Curven der zweite in Fig. 4 eingetragene Maassstab km . cm.



dividiren durch das Volumen, um welches das Volumen der Lösung von der angegebenen Verdünnung sich verringert, wenn ihr 1 gr Wasser entzogen wird. Bei Lösungen, bei denen keine Volumencontraction eintritt, kann man hierfür einfach 1 cm<sup>3</sup> setzen; die Zahlen *II*, stellen dann direct die osmotischen Drucke in Kilogramm per cm<sup>2</sup>, also nahezu in Atmosphären dar.

Bei Lösungen aber, bei deren Herstellung Volumencontraction eintritt, ist diese zu berücksichtigen. Gewöhnlich verfährt man dabei so, dass man die gesammte beobachtete Volumencontraction dem Wasser zuschreibt. Das ist aber, wie auch Ostwald<sup>1)</sup> bemerkt, nicht scharf; denn beobachtet wird durch die Aenderung des specifischen Gewichtes der Lösung die Summe der Volumenänderungen, welche beide Componenten der Lösung erleiden.

Man kann aber genügend scharf die Volumenänderung, welche bei Entziehung von 1 g Wasser auftritt, aus dem specifischen Gewicht und seiner Aenderung berechnen.

Denn denken wir uns eine Masse *M* einer Lösung vom specifischen Gewicht *s* und bezeichnen *ds/dp* die Aenderung des specifischen Gewichtes, wenn die Procentzahl *p* um die Einheit sich ändert, so enthält die Lösung (*p* / 100) . *M* gr Säure und (1 - (*p* / 100)) . *M* gr Wasser; ihre Concentration ist *p* : 100.

Es werde nun — gleichgültig durch welchen Process — 1 gr. Wasser der Lösung entzogen, so enthält sie nachher:

$$\frac{p}{100} \cdot M \text{ gr Säure und } \left[ \left( 1 - \frac{p}{100} \right) M - 1 \right] \text{ gr Wasser,}$$

ihre Concentration wird also:

$$\frac{\text{Säure}}{\text{Säure} + \text{Wasser}} = \frac{p}{100} \cdot \frac{M}{M-1} = \frac{p + \frac{1}{M-1} \cdot p}{100}$$

*p*, die Procentzahl ist um  $[1/(M-1)] \cdot p$  Einheiten gewachsen. Das specifische Gewicht *s* hat sich also geändert in

$$s + \frac{p}{M-1} \cdot \frac{ds}{dp}.$$

Die Volumenverminderung  $\Delta v$ , welche die Lösung erleidet, wenn 1 g Wasser ihr entzogen wird, ergibt sich also durch:

1) Ostwald, Lehrbuch II. Aufl. 1. p. 184. 1892.

$$\Delta v = \frac{M}{s} - \frac{M-1}{s + \frac{p}{M-1} \cdot \frac{ds}{dp}} = \frac{M}{s} - \frac{M-1}{s} \frac{1}{1 + \frac{p}{M-1} \cdot \frac{1}{s} \cdot \frac{ds}{dp}}$$

Wählt man die Masse  $M$  sehr gross, so wird

$$\frac{p}{M-1} \cdot \frac{1}{s} \cdot \frac{ds}{dp}$$

sehr klein, man kann dann den Bruch in eine Reihe entwickeln, von der nur das erste Glied zu berücksichtigen ist, und man erhält dann:

$$\Delta v = \frac{1}{s} \left[ 1 + \frac{p}{s} \cdot \frac{ds}{dp} \right] \cdot \frac{1}{s}$$

In der folgenden Tabelle sind für Schwefelsäurelösungen nach den neuen von Pickering<sup>2)</sup> erhaltenen Daten für 0° C.

1) Man muss sich hüten, das so berechnete  $\Delta v$  als das Volumen von 1 gr Wasser in der Lösung anzusehen; denn bezeichnet  $v_w$  dieses letztere und  $W$  die Menge Wassers, welche mit der Menge  $S$  der Säure zusammen die Gewichtsmenge  $M$  der Lösung gibt, so ist:

$$\Delta v = (W \cdot v_w + S \cdot v_s) - \left[ (W-1) \left( v_w + \frac{p}{M-1} \cdot \frac{dv_w}{dp} \right) + S \left( v_s + \frac{p}{M-1} \cdot \frac{dv_s}{dp} \right) \right],$$

worin  $v_s$  noch das Volumen von 1 gr Säure in der Lösung bedeutet und die Differentialquotienten in demselben Sinne wie oben gebraucht sind.  $p/(M-1)$  ist die durch die Entziehung von 1 gr Wasser hervorbrachte oben berechnete Aenderung der Procentzahl  $p$ . Durch Auflösung erhält man:

$$\Delta v = v_w - \frac{W-1}{M-1} \cdot p \cdot \frac{dv_w}{dp} - \frac{S}{M-1} \cdot p \cdot \frac{dv_s}{dp}$$

und erkennt aus dieser Gleichung, dass nur dann  $\Delta v = v_w$  ist, wenn  $dv_w/dp = 0$  und  $dv_s/dp = 0$  sind; denn die Factoren  $(W-1)/(M-1)$  bez.  $S/(M-1)$  können nicht durch Vergrößerung von  $M$  zum Verschwinden gebracht werden. Daher ist das berechnete  $\Delta v$  nur dann gleich dem Volumen der Gewichtseinheit Wassers in der Lösung, wenn die Fiction festgehalten wird, dass das restirende Lösungswasser und gelöste Säure ihr Volumen unverändert beibehalten. Dieselbe Fiction halten auch F. Kohlrausch und H. Hallwachs Gött. Nachr. 1893, p. 350—357 fest und daher führt die oben gegebene Ableitung zu genau denselben Resultaten. Eine Trennung der Volumenänderung in diejenige der Bestandtheile ist auch auf diesem Wege nicht ohne eine neue Annahme berechenbar.

2) Sp. U. Pickering, Journ. chem. soc. London. Transact. 57. p. 64—184. 1890.

die Volumenänderungen  $\Delta v$  berechnet, welche eine genügend grosse Menge Lösung der angegebenen Concentration erleidet, wenn ihr 1 gr Wasser entzogen wird.

Tabelle III.

Concentration	Gewichtsproc. Säure	$s$	$\frac{ds}{dp}$	$\Delta r$
0.607 $n$	5,61	1,0395	0,00 726	0,9997 $\text{cm}^3$
1,04 $n$	9,23	1,0673	0,00 743	0,9972
1,903 $n$	15,70	1,1166	0,00 782	0,9899
2,681 $n$	20,765	1,1567	0,00 800	0,9887
3,792 $n$	27,065	1,2072	0,00 810	0,9788
4,908 $n$	32,43	1,2519	0,00 830	0,9705
5,598 $n$	35,38	1,2766	0,00 845	0,9668
8,164 $n$	44,385	1,3560	0,00 920	0,9595
9,43 $n$	48	1,3902	0,00 962	0,9582
11,69 $n$	53,35	1,4429	0,01 007	0,9569
16,19 $n$	61,15	1,5255	0,01 110	0,9466
22,18 $n$	69,44	1,6089	0,01 165	0,9297

Die unter  $\Delta v$  angegebenen Zahlen thun dar, dass wenn man von den in Tabelle II. bezeichneten Werthen der osmotischen Arbeiten II, übergehen will zu den osmotischen Drucken  $P_s$ , indem man die ersteren durch  $\Delta v$  dividirt, die so erhaltenen Zahlen für  $P_s$  sich bei geringen Concentrationen fast gar nicht von den für II, berechneten unterscheiden. Erst bei Concentrationen, die grösser als  $2n$  sind, werden die osmotischen Drucke um etwa 1 Proc. grösser, als die entsprechenden Arbeiten; bei  $22,18n$  erreicht die Abweichung 7 Proc. Die Curve der osmotischen Drucke unterscheidet sich also nicht wesentlich von der in Fig. 4 gezeichneten der osmotischen Arbeiten. Auch die osmotischen Drucke wachsen mit zunehmendem  $n$  immer schneller und schneller; sie zeigen also dasselbe den Forderungen der Dissociationstheorie widersprechende Verhalten, wie die osmotischen Arbeiten.

Vergleich der gewonnenen Resultate mit der Dissociationstheorie.

Das allgemeine Ergebniss der mitgetheilten Beobachtungen, dass bei verdünnten Lösungen die Dampfspannungsvermindernngen der Concentration proportional oder schneller als diese wachsen und folglich die osmotischen Arbeiten ebenfalls der

Concentration proportional oder schneller als diese zunehmen, ist gegenüber den Folgerungen der Dissociationstheorie zu rechtfertigen.

Die Schlüsse dieser Theorie gelten nur für sehr verdünnte Lösungen und für diese sind die Dampfspannungen nicht direct beobachtet; indessen ist es wohl gerechtfertigt, aus den Beobachtungen z. B. für die Lösungen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in den Verdünnungen  $0n$ ,  $0,607n$ ,  $1,04n$ ,  $1,903n$  im Sinne der durch diese Beobachtungen festgelegten Curve zu interpoliren. Thut man das, so erhält man für die Lösungen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Wasser folgende Tabelle für die Dampfspannung  $p$ , und die osmotischen Arbeiten bei  $0^\circ$ .

Tabelle IV.

Concentration	$p$ ,	$II$ ,
$0n$	4,62 mm Hg	0
$\frac{1}{2}n$	4,606 " "	3,907 kgem
$\frac{1}{3}n$	4,590 " "	8,378 "
$\frac{1}{4}n$	4,548 " "	20,185 "
$n$	4,460 " "	45,320 "

Man ersieht, dass also auch bei den wässerigen Lösungen der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , deren Concentration geringer ist als die der Normal-lösung, der obige Satz als gültig angenommen werden muss.

Aehnlich verhalten sich die Lösungen der Calciumsalze. Bei den übrigen Lösungen erhält man wohl Proportionalität in dem hier in Betracht kommenden Concentrationsintervall zwischen dieser und der osmotischen Arbeit, nie aber das, was die Dissociationstheorie nach den Gefrierpunktsbeobachtungen verlangt: Abweichung von der Proportionalität im entgegengesetzten Sinne.

An den Beobachtungen selbst lässt sich nicht viel rütteln; es ist wohl richtig, dass die kleinsten hier beobachteten Dampfspannungsverminderungen mit einem verhältnissmässig hohen procentualen Fehler behaftet sind, jedoch ist es gar nicht möglich, auch wenn man den grösstmöglichen Fehler zulässt, aus den Dampfspannungsbeobachtungen den Satz der Dissociationstheorie abzuleiten: die osmotische Arbeit wächst mit zunehmender Concentrirung langsamer als diese, weil die Dissociation abnimmt.

Dieser Satz ist gefolgert aus den Beobachtungen über

die Gefrierpunktserniedrigung der Lösungen mit Hülfe des van't Hoff'schen Satzes: die Gefrierpunktserniedrigung ist proportional der osmotischen Arbeit.

An dem Ergebniss der Beobachtungen ist auch hier nicht viel zu rütteln; Thatsache ist, dass mit zunehmender Concentrirung der Lösung die Gefrierpunktsdepression langsamer zunimmt als die Concentrirung. Diese Thatsache ergeben die Beobachtungen von Arrhenius und vielen Anderen und die in neuester Zeit mit erstaunlicher Exactheit ausgeführten Messungen des Hrn. Loomis<sup>1)</sup> und des Hrn. Jones.<sup>2)</sup>

Dagegen ist der theoretische Satz van't Hoff's für die Proportionalität zwischen Gefrierpunktserniedrigung und osmotischer Arbeit nur für „sehr verdünnte Lösungen“ gültig. Alle Beweise dieses Satzes, sowohl derjenige von van't Hoff<sup>3)</sup>, wie derjenige von Plank<sup>4)</sup>, wie auch der neueste von Arrhenius<sup>5)</sup> müssen ganz bestimmte Vernachlässigungen zulassen, welche in jedem einzelnen Falle erst genau untersucht werden müssen.

Einige Beispiele mögen dies zeigen:

Der Beweis, den van't Hoff giebt, setzt voraus, dass die Gefrierwärme des reinen Wassers bei 0° gleich ist der Gefrierwärme der Lösung bei der Gefriertemperatur. In welchem Maasse ist diese Voraussetzung bei Normallösungen oder Lösungen grösserer Verdünnung erfüllt? Nehmen wir z. B. die Normallösung von  $H_2SO_4$ , so ist mit geringen Vernachlässigungen ihre Gefrierwärme bei der Gefriertemperatur für soviel Lösung, dass 1 g aq darin enthalten ist, gleich der Gefrierwärme von 1 g Wasser bei 0°, also 80 cal plus der Lösungswärme, also 17,65 cal. Es ist nicht wohl angängig 80 + 17,65 gleich 80 zu setzen. Auch bei  $\frac{1}{2}n$  oder  $\frac{1}{4}n$ ; ja selbst bei  $\frac{1}{8}n$  würde man nur mit Vorsicht 80 + 2,2 gleich 80 setzen dürfen.

Die Lösungswärme der  $H_2SO_4$  in Wasser ist ja allerdings sehr gross, aber viele andere Stoffe wie NaOH KOH  $CaCl_2$   $CaJ_2$  u. a. zeigen ähnlich grosse Wärmetönungen.

1) Loomis, Ber. d. chem. Ges. **26**. p. 197–801. 1893.

2) H. C. Jones, Zeitschr. phys. Chem. **11**. p. 110–116 und p. 521 bis 551. 1893.

3) Van't Hoff, Zeitschr. phys. Chem. **1**. p. 497. 1887.

4) M. Plank, Wied. Ann. **32**. p. 462–503. 1887.

5) Sv. Arrhenius, Zeitschr. phys. Chem. **10**. p. 90–92. 1892.

Bei Lösungen dieser Körper kann man also den van't Hoff'schen Satz, wenn man von ihm eine Sicherheit von 1 Proc. verlangt, nur bis etwa zu Concentrirungen von höchstens  $0,1\ n$  zulassen.

Bei den meisten anorganischen Salzen ist die Lösungswärme zur Normallösung rund  $-5\text{ cal.}$ , so bei  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KJ}$ ,  $\text{NaNO}_3$  etc. Auch bei diesen kann man die Gleichheit  $80 - 5 = 80$  nicht zulassen. Bei diesen Körpern kann man also den Gültigkeitsbereich des in Rede stehenden Satzes zwar etwas weiter nehmen, als bei den ersten Beispielen, jedoch immerhin nur bis zu  $\frac{1}{7}\ n$ , wenn man 1 Proc. Genauigkeit verlangt.

Es ist hiernach ersichtlich, dass die Zulässigkeit des Satzes von van't Hoff in jedem speciellen Falle erst zu prüfen ist. Aehnlich verhält es sich mit dem Beweise von Plank, wenn auch die Voraussetzungen sich nicht so übersichtlich verfolgen lassen.

Ich hebe hervor, dass die Autoren sich der gemachten Voraussetzungen auch völlig klar waren und sie gebührend hervorgehoben haben. Leider sind dieselben in der Folge nicht genug beachtet.

In neuerer Zeit hat Hr. Arrhenius<sup>1)</sup> einen anderen Beweis für die Gültigkeit des Satzes von van't Hoff gegeben, aus welchem folgt, „dass die auf  $0^\circ\text{ C.}$  reducirte osmotische Arbeit der Gefrierpunktserniedrigung ausserordentlich nahe proportional ist (bis zu Temperaturen von  $-15^\circ\text{ C.}$  erreicht die Abweichung nicht 1 Proc.).“

Das widerspricht vollkommen den soeben angestellten Betrachtungen; denn einer Gefrierpunktserniedrigung von  $15^\circ\text{ C.}$  entspricht bei den oben angeführten Salzen eine Concentration von etwa  $4\ n$ , während oben als Gültigkeitsbereich bei diesen Körpern nur  $\frac{1}{7}\ n$  zugelassen wurde.

Der Beweis von Arrhenius geht folgenden Gang: Aus der von Regnault empirisch ermittelten Verdampfungswärme  $\lambda$  des Wassers

$$\lambda = 596,7 - 0,57 \cdot t$$

1) Arrhenius, l. c.



und derjenigen des Eises gleich derjenigen des Wassers plus Schmelzwärme des Eises

$$\lambda_1 = 596,7 + 79,7 - 0,57 \cdot t + 0,475 \cdot t = 676,4 - 0,095 \cdot t$$

wird durch Integration der bekannten Formel der mechanischen Wärmetheorie

$$A \cdot \lambda = v \cdot \vartheta \cdot \frac{dp}{d\vartheta} = R \vartheta^2 \cdot \frac{d}{d\vartheta} \ln p$$

ein Ausdruck für  $\ln p_w$  für Wasser und ebenso für  $\ln p_e$  für Eis abgeleitet. Es wird also aus der empirischen Formel für die Verdampfungswärme die Dampfspannungcurve abgeleitet.

Indem nun weiter der Satz benutzt wird, dass im Gefrierpunkte die osmotische Arbeit durch die oben mehrfach benutzte van't Hoff'sche Gleichung gegeben ist und weiter im Gefrierpunkte die Dampfspannung  $p_e$  des Eises gleich derjenigen  $p$ , der Lösung sein muss, ergibt sich die von Arrhenius gezogene Folgerung mit Nothwendigkeit.

In formaler Beziehung ist gegen diesen Beweis nichts einzuwenden; aber Hr. Arrhenius hat übersehen, dass so fruchtbar die Clausius-Clapeyron'sche Gleichung für die Verdampfungswärme

$$A \cdot \lambda = R \vartheta^2 \cdot \frac{d}{d\vartheta} \ln p$$

ist, wenn es sich darum handelt, die Wärmegrößen aus Temperatur und Druck zu berechnen, so unmöglich es ist, aus den beobachteten Verdampfungswärmen mit genügender Sicherheit eine Dampfspannungcurve zu berechnen.

Das hat ja schon Clausius erkannt und ist allgemein zugestanden.

Herr Arrhenius hält es in dem Temperaturintervall von  $-30^\circ \text{C.}$  bis  $+30^\circ \text{C.}$  für genügend genau für Wasser

$$\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt} = \frac{A}{R} \frac{1}{(273 + t)^2} \cdot (596,7 - 0,57 \cdot t)$$

zu setzen; aus Regnault's Beobachtungen<sup>1)</sup> folgt

$$\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt} = a \cdot \alpha^t + b \cdot \beta^t$$

Beide Ausdrücke geben durchaus verschiedene Werthe für

1) Vgl. Clausius, Abh. (2. Aufl.) 1. p. 276. 1876.

$(d/dt) \ln p$  und noch grössere Verschiedenheiten für  $\ln p$ . Nun kommt es aber bei Arrhenius nicht nur darauf an, dass jeder der so gewonnenen Ausdrücke für  $\ln p_w$  und  $\ln p_e$  hinreichend genau ist, sondern dass auch ihre Differenz vollkommen scharf die Differenz der Dampfdrucke über Wasser und Eis bei gleichen Temperaturen wiedergibt. Das kann bei so ungenauen empirischen Formeln nicht erwartet werden und daher ist der von Arrhenius gefolgerte Schluss hinfällig.

Es gibt nun ein verhältnissmässig einfaches Mittel, sich

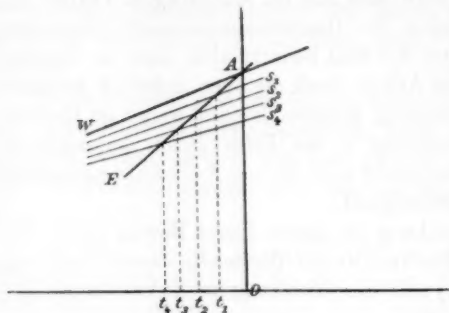


Fig. 5.

Wir können ja durch die scharfe Beziehung von van't Hoff zwischen osmotischer Arbeit und Dampfdruck:

$$\Pi_e = R \vartheta \ln \frac{p_w}{p_s} = R \vartheta \left[ \frac{p_w - p_s}{p_w} + \frac{1}{2} \left( \frac{p_w - p_s}{p_w} \right)^2 + \dots \right]$$

die jeder willkürlich gegebenen Dampfspannungsverminderung entsprechende osmotische Arbeit berechnen. Andererseits können wir auch ebenso die zu jeder willkürlich gegebenen Dampfspannungsverminderung zugehörige Gefrierpunktsdepression ermitteln. Ein Vergleich der Resultate beider Berechnungen lässt dann den Gültigkeitsbereich von van't Hoff's Satz erkennen.

Stellt in der bekannten Construction der Fig. 5 die Ordinate  $OA$  den Dampfdruck des reinen Wassers bei der Temperatur  $0^\circ \text{C}$ . dar,  $AW$  die Dampfdruckcurve desselben,  $AE$  die des Eises bei Temperaturen unter  $0^\circ \text{C}$ . und seien die Curven  $s_1, s_2, s_3, s_4$  Dampfdruckcurven von Lösungen, welche

über den Gültigkeitsbereich des Satzes von van't Hoff Aufklärung zu verschaffen. Wir fragen nur: Wie weit entsprechen proportionalen Dampfdruckverminderungen proportionale Gefrierpunktsdepressionen.

die ein-, zwei-, drei- und vierfache Dampfspannungsverminderung bei  $0^\circ$  zeigen, so zeigt die Construction unmittelbar, dass die Gefriertemperatur der Lösungen oder der Schnittpunkt der Eis- und der Lösungscurven im ein- bis vierfachen Abstände von  $OA$  liegen, wenn erstens die Eis- und Wassercurve als gerade Linien betrachtet werden können, und zweitens, wenn die Lösungscurven der Wassercurve parallel sind. Wir wissen aber, dass die letzte Bedingung nicht erfüllt ist, vielmehr, dass nach dem Babo'schen Gesetz die Lösungscurven der Wassercurve proportional, nicht parallel verlaufen. Daraus folgt, dass die Lösungscurven eine mit abnehmender Temperatur convergirende Curvenschar bilden und dass folglich die Schnittpunkte mit der festliegenden Eiscurve immer näher aneinanderrücken müssen, je weiter sie vom Nullpunkt abliegen.

Eine einfache Berechnung gestattet zu beurtheilen, ob und in welchem Maasse dieser Umstand in Betracht kommt.

Legt man die Beobachtungen von W. Fischer<sup>1)</sup> zu Grunde, so ist bei Temperaturen unter  $0^\circ$  die Wassercurve bis zu  $t = -10^\circ$  gegeben durch:

$$p_w = 4,628 + 0,32535 \cdot t + 0,008705 \cdot t^2,$$

diejenige des Eises durch:

$$p_e = 4,628 + 0,37190 \cdot t + 0,011041 \cdot t^2.$$

Es seien nun eine Schar von Lösungscurven gegeben, für welche an jeder Stelle ihrer Bahn

$$p_s = \alpha \cdot p_w$$

sei, worin  $\alpha$  ein willkürlich festgesetzter Proportionalitätsfactor, also  $(1 - \alpha)$  die relative Dampfspannungsverminderung bei  $0^\circ$  ist, so erhalten wir die Gefriertemperatur, indem wir aus der Gleichung

$$p_e = p_s = \alpha \cdot p_w$$

$t$  unter Benutzung der Beobachtungen von Fischer berechnen. In der Tabelle V ist das Resultat der Berechnung zusammengestellt; in ihr ist unter  $p_w - p_e$  die willkürlich gewählte Dampfdruckverminderung angegeben;  $\Pi_s$  zeigt die entsprechende osmotische Arbeit bei  $0^\circ$  berechnet nach van't Hoff's Gleichung

1) W. Fischer, Wied. Ann. 28. p. 400—433. 1886.

unter Benutzung der schon vorn benutzten Constanten. Die Spalte  $t$  gibt die nach Fischer's Beobachtungen berechnete Gefrierpunkttemperatur, welche der gewählten Dampfdruckverminderung entspricht,  $t'$  dieselbe, wenn genaue Proportionalität zwischen  $p_w - p_s$  und  $t$  bestünde,  $t''$  wenn Proportionalität zwischen  $\Pi_s$  und  $t$  herrschte; endlich  $\Delta'$  und  $\Delta''$  die Differenzen  $t' - t$  bez.  $t'' - t$  in Procenten von  $t$ .  $\Delta'$  zeigt also direct die Ungenauigkeit des Satzes von van't Hoff.

Tabelle V.

$p_w - p_s$ in mm Hg	$\Pi_s$	$t$	$t'$	$t''$	$\Delta'$	$\Delta''$
0,00125	0,347 kgcm	-0,026836° C.	-0,026836° C.	-0,026836° C.	0	0
0,00250	0,694	-0,05362	-0,053672	-0,053672	0,1	0,1
0,0050	1,388	-0,10715	-0,10734	-0,10734	0,2%	0,2%
0,01	2,777	-0,2138	-0,2147	-0,21476	0,4%	0,45%
0,02	5,556	-0,4258	-0,4294	-0,4299	0,8%	1%
0,04	11,160	-0,8466	-0,85875	-0,8631	1,45%	2%
0,08	22,43	-1,6655	-1,7150	-1,7347	3%	3,9%
0,16	45,32	-3,250	-3,435	-3,505	5,8%	7,8%

Die in dieser Tabelle zusammengestellten Zahlen beweisen, dass der Satz von van't Hoff: die osmotische Arbeit beim Gefrierpunkt des Lösungsmittels ist proportional der Gefrierpunktsdepression, welche die Lösung zeigt, mit einer Sicherheit von 1 Proc. nur für solche wässerigen Lösungen gilt, deren Gefrierpunktsdepression nicht grösser als 0,4° C. ist, oder deren Concentration nicht grösser als etwa 0,1 – 0,15 n für Electrolyte. Alle Folgerungen, welche sich auf Beobachtungen stützen, welche diese Grenze überschreiten, sind lediglich infolge der Convergenz der Lösungs- und Wassercurve mit einem mit zunehmender Depression schnell wachsendem Fehler behaftet. Ziemlich die Hälfte aller Gefrierpunktsbeobachtungen, welche ausgeführt sind, überschreiten jene Grenze.

Den wässerigen Normallösungen „stark dissociirter“ Electrolyte entspricht ungefähr die letzte Zahlenreihe der Tabelle V; bei diesen würde also der in Rede stehende Satz um etwa 8 Proc. ungenau sein.

Die vorstehende Berechnung setzt die strenge Gültigkeit des v. Babo'schen Gesetzes voraus; diese Voraussetzung ist

nicht ganz scharf. Wir wissen<sup>1)</sup>, dass bei allen Körpern, welche sich bei  $0^\circ$  mit Wärmeabsorption, wie die meisten Salze, lösen, die Lösungscurve unter etwas geringerem Winkel die Ordinate bei  $t = 0^\circ$  durchschneidet, als es die Wassercurve thut. Hierdurch wird bei diesen Lösungen die obige Abweichung vergrössert. Umgekehrt wird sie verringert bei den Lösungen, die unter Wärmeentwicklung erfolgen. Es zeigt sich hierin der neuerdings von Hrn. W. Nernst<sup>2)</sup> betonte Zusammenhang zwischen Lösungswärme und Gefrierpunktsdepression. Die Neigungsänderungen sind aber nur äusserst kleine, denn sie sind nach der Kirchhoff'schen Gleichung für die Lösungswärme gegeben durch das Verhältniss dieser zur Verdampfungswärme; da letztere für Wasser sehr gross ist, die Lösungswärme also nur ein sehr kleiner Bruchtheil von ihr ist, so ist die Neigungsänderung der Dampfdruckcurve der Lösung gegen die des Wassers sehr klein. Für die Lösungen von NaCl in Wasser verschwindet sie fast ganz und gar<sup>3)</sup>; für diese Lösungen trifft also die in der Tabelle V wiedergegebene Berechnung vollkommen zu.

In neuerer Zeit hat Hr. H. C. Jones<sup>3)</sup> an einer Reihe von sehr verdünnten wässerigen Lösungen Gefrierpunktsdepressionen mit einer Genauigkeit beobachtet, wie sie wohl noch nie erreicht ist, und aus seinen Resultaten die Parallelität zwischen molecularer Gefrierpunktserniedrigung und electrischer Leitfähigkeit nachzuweisen gesucht. Hr. Jones beobachtet die Gefriertemperaturen mit einem in tausendstel Grade getheilten Beckmann'schen Thermometer, an dem  $0,0001^\circ \text{C.}$  noch abgelesen werden konnte, und gibt an, dass die Beobachtungen auf  $0,0002^\circ \text{C.}$  genau sind. Wenn man bedenkt, dass das von Hrn. Jones benutzte Thermometer schon eine Aenderung des Barometerstandes um 10 mm Hg an der veränderten Gefriertemperatur des Wassers erkennen lassen muss, dass folglich auch dieses Thermometer in den unteren Schichten der Lösung eine merklich andere Gefriertemperatur anzeigen muss, als in den oberen, weil durch den hydrostatischen Druck

1) Vgl. meine letzte Arbeit Wied. Ann. 45. p. 207—215. 1892.

2) W. Nernst, Gött. Nachr. vom J. 1892. p. 428.

3) H. C. Jones, l. c.

der letzten die Gefriertemperatur in den unteren Schichten verändert sein muss; wenn man weiter bedenkt, dass es doch wohl absolut unmöglich ist zu garantiren, dass das ausserordentlich grosse thermometrische Gefäss auf Zehntausendstel eines Grades die Temperatur der gefrierenden Lösung angenommen hat, zumal man bei der Ablesung der Temperatur nicht unbeschränkt lange Zeit warten kann, weil sich infolge des Ausfrierens die Concentration der Lösung ändert, so wird man den Zweifel darüber nicht unterdrücken können, ob denn die angegebene Genauigkeit der Beobachtung durch thermometrische Bestimmungen überhaupt erreichbar ist. Indessen muss man wohl der Kritik des Beobachters vertrauen und seine Folgerungen anerkennen, soweit sie sich auf Gefrierpunktsdepressionen stützen, die kleiner als  $0,4^{\circ}$  C. sind oder Concentrationen kleiner als  $0,1 n$  bei Electrolyten. Wo aber diese Grenze überschritten wird, ist im wesentlichen nur die Convergenz der Lösungscurven beobachtet. Das zeigen am deutlichsten die Beobachtungen an NaCl-Lösungen, für welche auch die vorn durchgeführte Berechnung völlig scharf ist.

Für diese sind folgende Resultate angegeben:

Concentration	Erniedrigung	Grammmolecul Erniedrigung
0,0298 <i>n</i>	$0,1054^{\circ}$ C.	3,537
0,15 <i>n</i>	$0,517^{\circ}$ C.	3,446
0,4585 <i>n</i>	$1,541^{\circ}$ C.	3,361

Berücksichtigt man, dass bei der zweiten dieser Beobachtungen schon lediglich infolge der Convergenz der Dampfdruckcurven des Wassers und der Lösung eine Abweichung von der Proportionalität von über 1 Proc., für die dritte eine solche von fast 3 Proc. vorhanden ist, so erhält man die Grammmolecul-Erniedrigungen 3,48 bez. 3,46, also Zahlen, die unter sich als gleich anerkannt werden müssen und von der für 0,0298 *n* erhaltenen 3,537 nur um kaum 2 Proc. abweichen, eine Differenz, welche man für Versuchsunsicherheit anzusehen, sich leicht verleitet fühlt. Somit folgt aus diesen Versuchen, dass der van't Hoff'sche Factor *i* für Kochsalzlösungen in dem angegebenen Concentrationsintervall constant gleich 1,9 ist oder sich höchstens nur um 2 Proc. ändert. Nach der electrischen Leitfähigkeit berechnet, müsste er sich in diesem Intervall von 1,9 auf 1,75 ändern.



Eine Parallelität des Ganges der molecularen Gefrierpunktsverminderung und der electrischen Leitfähigkeit in ihrer Abhängigkeit von der Concentration kann also aus diesen Versuchen nicht gefolgert werden. Dagegen stimmen die Gefrierpunktsbeobachtungen vollkommen mit meinen Dampfspannungsbeobachtungen. Letztere hatten für  $\text{NaCl}^1)$  den van't Hoff'schen Factor  $i = 1,92$  ergeben in Uebereinstimmung mit der obigen Berechnung der Beobachtungen des Hrn. Jones. Nimmt man die älteren Beobachtungen von Rüdorff<sup>2)</sup> hinzu, welche ergaben, dass bis zu etwa  $3n$  die Gefrierpunktsdepression für  $\text{NaCl}$  dem Salzgehalte proportional sind, und vergegenwärtigt man sich die Construction auf p. 74, so erkennt man sofort, dass, wenn die Gefrierpunktsverminderungen dem Salzgehalte proportional sind, die Dampfdrucke bei  $0^\circ$  nothwendig schneller abnehmen müssen oder der Factor  $i$  wachsen muss. Meine früheren Messungen an  $\text{NaCl}$ -Lösungen ergaben dies Resultat; meine jetzigen an  $(\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O})$  ergeben dasselbe; auch bei diesem Salz hat Rüdorff Proportionalität der Gefriertemperatur mit dem Salzgehalt beobachtet. Ebenso stimmen vollkommen die Dampfspannungs- und Gefrierpunktsbeobachtungen bei  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$  und ebenso die neu gewonnenen Resultate für die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösungen mit Pickering's<sup>3)</sup> entsprechenden Beobachtungen.

Ein genaueres Eingehen auf einen Vergleich der letzteren möchte ich einer experimentellen Arbeit vorbehalten, welche ich angeregt habe.

Die Dampfdruckänderungen vom Standpunkte der kinetischen Gastheorie.

Zum Schlusse gebe ich die Resultate einer Berechnung, welche zwar nicht eine strenge kinetische Theorie der Flüssigkeiten geben soll, wohl aber, wie mir scheint, bemerkenswerthe Anhaltspunkte für eine solche aufweist.

1) C. Dieterici, Wied. Ann. 42. p. 513—536. 1891.

2) Rüdorff, Pogg. Ann. 114. p. 63—82. 1861; 116. p. 55—73. 1862; 145. p. 599—622. 1871. Vgl. auch Ostwald's Lehrbuch. 2. Aufl. 1. p. 742. 1891.

3) Sp. U. Pickering, Journ. chem. soc. London. Transact. 57. p. 331—369. 1890.

Die Grundzüge einer solchen sind schon von Clausius gegeben; Hr. G. Jäger<sup>1)</sup> hat in einer Reihe von Abhandlungen denselben Gegenstand behandelt, jedoch in vielfach abweichender Weise und mit oft ganz anderen Resultaten.

Die Clausius'sche Grundanschauung ist die, dass auch in einer homogenen Flüssigkeit ein ähnlicher Zustand molecularer Bewegung besteht, wie in einem Gase; ist eine homogene Flüssigkeit mit ihrem gesättigten Dampf dauernd in Berührung, so gehen durch die Flächeneinheit der Flüssigkeit in der Zeiteinheit ebensoviel Molecüle in den Dampfraum über, wie aus diesem in die Flüssigkeit hineinschiessen.

Bezeichnet  $N$  die Zahl der Molecüle in der Raumeinheit der Flüssigkeit, sei  $m$  das für den flüssigen und gasförmigen Zustand gleiche Moleculargewicht,  $c$  die mittlere Geschwindigkeit der fortschreitenden Molecularbewegung in der Flüssigkeit, so ist nach dem Maxwell'schen Gesetz der Geschwindigkeitsvertheilung die Zahl derjenigen Molecüle, welche eine Geschwindigkeitskomponente  $u$  senkrecht zur Oberfläche der Flüssigkeit haben:

$$N \cdot \sqrt{\frac{km}{\pi}} \cdot e^{-kmu^2} \cdot du$$

und  $k$  ist eine reine Function der Temperatur und bestimmt durch

$$\frac{3}{4k} = \frac{1}{2} m \cdot c^2.$$

Die Zahl der Molecüle, welche pro Flächen- und Zeiteinheit an die Oberfläche gelangen, wird dann:

$$r = \int_0^{\infty} N \cdot u \cdot \sqrt{\frac{km}{\pi}} e^{-kmu^2} \cdot du = N \cdot \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cdot \int_0^{\infty} \frac{u}{c} \cdot e^{-\frac{3}{2} \left(\frac{u}{c}\right)^2} \cdot du.$$

Nimmt man nun mit G. Jäger an, dass zum Durchbrechen der Flüssigkeitsoberfläche eine gewisse Grenzgeschwindigkeit  $v$  nöthig ist; dass also alle diejenigen Molecüle, welche mit einer kleineren Geschwindigkeit, als diese an die Oberfläche gelangen, durch den ihrer Bewegungsrichtung entgegenwirkenden Cohäsionsdruck festgehalten werden, dagegen die Molecüle mit

1) G. Jäger in einer grösseren Reihe von Abhandlungen in den Wien. Ber. 1890—1892.

gleicher oder grösserer Geschwindigkeit infolge ihrer grösseren lebendigen Kraft jenen Druck überwinden, so erhält man die Zahl  $v_+$  der letzteren durch:

$$v_+ = N \cdot \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cdot \int_v^{\infty} \frac{u}{c} e^{-\frac{3}{2}\left(\frac{u}{c}\right)^2} \cdot du = N \cdot \sqrt{\frac{1}{6\pi}} \cdot c \cdot e^{-\frac{3}{2}\left(\frac{v}{c}\right)^2}.$$

Für die aus dem Dampfraume an die Flüssigkeitsoberfläche heranschliessenden Molecüle  $v'$  ist eine solche Grenzgeschwindigkeit nicht nöthig; alle Molecüle, welche überhaupt aus dem Dampfraume an die Oberfläche gelangen, werden in ihr festgehalten werden. Ihre Zahl pro Zeit- und Flächeneinheit wird also, wenn die gestrichenen Buchstaben die analoge Bedeutung für den Dampfraum haben:

$$v' = N' \cdot \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cdot \int_0^{\infty} \frac{u'}{c'} e^{-\frac{3}{2}\left(\frac{u'}{c'}\right)^2} \cdot du' = N' \cdot \sqrt{\frac{1}{6\pi}} \cdot c'.$$

Die Annahme von Clausius liefert dann die Gleichung:

$$(1) \quad N \cdot c e^{-\frac{3}{2}\left(\frac{v}{c}\right)^2} = N' \cdot c'.$$

Für jeden weiteren Schritt ist eine bestimmte Annahme über das Verhältniss von  $c$  zu  $c'$ , also für die mittlere Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung in Flüssigkeit und Dampf bei derselben Temperatur nöthig.

Die einfachste Annahme ist  $c = c'$  zu setzen oder anzunehmen: die mittlere Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung in Flüssigkeit und Dampf ist bei gleicher Temperatur dieselbe.

Diese Annahme bietet jedenfalls von vornherein nichts widersinniges. Ihre Zulässigkeit kann nur durch ihre Consequenzen geprüft werden.

Bevor ich das thue, mache ich auf eine andere Fassung derselben Annahme aufmerksam. Dieselbe besagt auch:

Ist eine Flüssigkeit und ihr gesättigter Dampf bei constanter Temperatur in Berührung, so ist nicht nur die Zahl der herein- und herausschliessenden Molecüle dieselbe, sondern auch die pro Flächen- und Zeiteinheit zu- und fortgeführte kinetische Energie dieselbe.

Diese Fassung, die mir anfänglich weniger bedenklich erschien, besagt dasselbe; man erkennt das leicht, wenn man die von den  $v_+$  und  $v'$  mitgeführte Energie nach bekannter Weise berechnet.

Wohl zu bemerken ist, dass die gemachte Annahme die Flüssigkeit, wie ein vollkommenes Gas behandelt, die Flüssigkeitsoberfläche fungirt etwa wie eine halbdurchlässige Membran, welche von der einen Seite alle Molecüle hindurchlässt, von der anderen nur die mit grossen Geschwindigkeiten auftreffenden.

Solange man es nur mit einer homogenen Flüssigkeit zu thun hat, führen die Folgerungen zu merkwürdigen Uebereinstimmungen.

Aus Gleichung 1 folgt, wenn  $c = c'$  ist, indem man beide Seiten mit  $m$  multiplicirt:

$$(2) \quad N \cdot m \cdot e^{-\frac{1}{2} \left( \frac{v}{c} \right)^2} = N' \cdot m$$

oder indem man  $1/(N \cdot m) = V_d$ , specifisches Volumen des gesättigten Dampfes,  $1/(N' \cdot m) = V_f$  specifisches Volumen der Flüssigkeit setzt:

$$\frac{V_d}{V_f} = e^{\frac{1}{2} \left( \frac{v}{c} \right)^2}$$

das specifische Volumen des Dampfes, gemessen durch dasjenige der Flüssigkeit bei gleicher Temperatur, ändert sich wie eine Exponentialfunction.

Für den Dampfdruck  $p$  gilt, so lange der Dampf nicht zu dicht ist, also das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz gilt, oder die Correction von van der Waals unberücksichtigt bleiben darf, die bekannte Gleichung

$$p = \frac{1}{3} N' \cdot m \cdot c^2$$

oder unter Benutzung der Gleichung 1.

$$p = \frac{1}{3} N \cdot m \cdot c^2 \cdot e^{-\frac{1}{2} \left( \frac{v}{c} \right)^2}$$

und

$$c^2 = c_0^2 (1 + \alpha t),$$

wo  $\alpha$  der Ausdehnungscoefficient der idealen Gase ist.  $Nm$ , die Masse in der Raumeinheit der Flüssigkeit ändert sich mit der Temperatur, wie ihre Dichte, also

$$N \cdot m = N_0 \cdot m \cdot d_t.$$

Es bleibt nur noch übrig, über die Aenderung von  $v^2$  mit der Temperatur eine bestimmte Annahme zu machen, und die so auf kinetischer Grundlage gewonnene Gleichung für  $p$  mit den Beobachtungen über den Dampfdruck verschiedener Flüssigkeiten zu vergleichen. Nach den vorn innegehaltenen Anschauungen ist  $\frac{1}{2} m v^2$  diejenige lebendige Kraft, welche den Cohäsionsdruck in der Flüssigkeitsoberfläche gerade zu überwinden vermag. Den Cohäsionsdruck  $K$  kennen wir allerdings nicht, wissen aber, dass die Capillarconstante  $H$  eine dem Cohäsionsdruck  $K$  gleichartige Grösse ist. Da  $H$  sich nach den Beobachtungen sehr nahe linear mit der Temperatur ändert, werden wir also auch zu setzen versuchen:

$$v^2 = v_0^2 (1 - \epsilon t)$$

und erhalten somit

$$(3) \quad p = \left[ \frac{1}{3} N_0 \cdot m c_0^2 \right] \cdot d_t (1 + \alpha \cdot t) e^{-\frac{3}{2} \left( \frac{v}{c} \right)_0^2 \frac{1 - \epsilon t}{1 + \alpha t}}$$

Wenn man bedenkt, dass in dieser Gleichung  $\left( \frac{1}{3} N \cdot m \cdot c_0^2 \right)$  für jede Flüssigkeit schon bestimmt ist dadurch, dass bei jeder Temperatur, also auch bei  $0^\circ$ ,  $m \cdot c_0^2$  für die Dämpfe aller Flüssigkeiten, also auch für diese selbst, dasselbe ist, wie für die idealen Gase,  $N$  aber einfach aus Dichte und Moleculargewicht zu berechnen ist, so bleiben nur zwei Constanten  $\frac{3}{2} (v/c)_0^2$  und  $\epsilon$  durch zwei willkürlich auszuwählende Dampfdruckbeobachtungen zu bestimmen. Trotz dieser beschränkten Zahl willkürlicher Constanten erhält man eine völlig exacte Uebereinstimmung zwischen Berechnung nach Formel 3 und Beobachtung innerhalb der Temperaturgrenzen, innerhalb welcher das M. G. L. Gesetz für den Dampf als gültig angenommen werden kann, für Wasser bis etwa  $40^\circ$ , für Aethylalkohol und Aether<sup>1)</sup> bis zum Siedepunkt.

1) Die auffällige Thatsache, dass beim Wasser die Formel 3 nur bis etwa  $40^\circ$ , beim Alkohol dagegen bis zum Siedepunkt  $78^\circ$  gute Uebereinstimmung mit der Beobachtung gibt, erklärt sich durch folgende Ueberlegung:

Die Abweichung der Dämpfe und Gase von den Gasgesetzen ist um so grösser, je grösser die Zahl der Zusammenstösse der Molecüle in der Zeit- und Raumeinheit ist. Nach den Gleichungen der kinetischen Gastheorie ist diese Zahl

$$\pi \cdot \sqrt{2} \cdot N^2 \cdot \Omega \cdot c^2$$

Ich gebe die Constanten für diese 3 Flüssigkeiten an, indem  $N \cdot m \cdot c_0^2$  für 1 gr Flüssigkeit berechnet ist; für den Druck sind mm Hg nach Regnault's Beobachtungen, also nicht absolute Einheiten benutzt.

	$\frac{1}{3} N \cdot m \cdot c_0^2$	$\frac{1}{2} \left( \frac{v}{c} \right)_0^2$	$\epsilon$
Wasser	945 625	12,2291	0,001844
Aethylalkohol	370 025	10,0644	0,002771
Aethyläther	230 020	6,8223	0,002720

Die Dampfdrucke für Wasser bis 50° berechnet mit diesen Constanten sind in der folgenden Tabelle mit Regnault's Daten nach Broch's Berechnung verglichen.

$t$	$p$ berechnet	$p$ nach Regnault
0°	4,62 mm Hg	4,62 <sup>1)</sup>
10°	9,17	9,14
20°	17,371	17,363
30°	31,553	31,51
40°	55,13	54,87
50°	93,10	91,98

Wie man sieht, stimmen die nach Gleichung 3 berechneten Drucke mit den Zahlen Regnault's so genau überein, wie diese selbst nur beobachtet werden können. Bei 40° beginnt die Abweichung der Dämpfe vom M. G. L.-Gesetz merkbar zu werden, bei 50° ist die Differenz zwischen Berechnung und Beobachtung grösser, als der mögliche Fehler der letzteren; die Differenz wächst weiter bei den höheren Temperaturen.

Die Constanten ( $\frac{1}{3} N_0 m c_0^2$ ) für die drei angeführten Flüssigkeiten stehen unter einander in der Beziehung, dass sie mit dem Moleculargewicht multiplicirt constante Zahlen ergeben.

Es ist gewiss sehr auffallend, dass die Temperaturcoefficienten

wo  $\Omega$  die wahrscheinlichste Geschwindigkeit,  $\epsilon$  die Wirkungssphäre bedeutet. Bei einer gegebenen Temperatur ist für den Dampf des Wassers wegen seines enorm kleinen Moleculargewichtes  $\Omega$  grösser, als beim Alkohol. Ist nun  $\Lambda^2 \cdot \epsilon^3$  für die Dämpfe beider Flüssigkeiten nicht sehr verschieden, so ist folglich die Zahl der Zusammenstösse und damit die Abweichung von den Gasgesetzen beim Wasser grösser als beim Alkohol.

1) Nach eigenen Messungen.



$\epsilon$  nahe mit den Temperaturcoefficienten der Capillarconstanten der genannten Flüssigkeiten zusammenfallen.<sup>1)</sup>

Ein Beweis für die Richtigkeit der Annahme  $c = c'$ , also der Voraussetzung, dass die mittlere lebendige Kraft aller Moleküle sowohl in einer homogenen Flüssigkeit, wie in Gasen bei gleicher Temperatur dieselbe ist, ist durch diese Berechnung nicht erbracht; denn es ist sehr wohl möglich, dass man auch bei einer anderen Voraussetzung zu ähnlich gut stimmenden Ausdrücken für  $p$  gelangen kann.

Geht man von den homogenen Flüssigkeiten zu inhomogenen, also Lösungen über, so muss man im Sinne der gemachten Annahme auch nothwendig den Molekülen der gelösten Körper dieselbe mittlere kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung zuschreiben, wie denen des Lösungsmittels und denen des Dampfes. Wir kommen also nothwendig zu derselben Hypothese, die Boltzmann<sup>2)</sup>, Riecke<sup>3)</sup> und Lorentz<sup>4)</sup> gemacht haben, um auf kinetischer Grundlage die Gesetze van't Hoff's abzuleiten.

Diese Gesetze sind aber nothwendige Folgen der Erscheinung der Dampfspannungsverminderung durch gelöste Körper. Wir müssen also suchen, diese im ersten Theile dieser Arbeit mitgetheilten Beobachtungen über die Dampfspannungen wässeriger Lösungen auf kinetischer Grundlage ausgehend von Gleichung 3 zu erklären.

Nimmt man diese Gleichung in der für Wasser von 0° geltenden Form:

$$p = \frac{1}{3} N m \cdot c_0^2 \cdot e^{-\frac{1}{2} \left( \frac{v}{c} \right)^2}$$

so wird man zunächst, weil ja die Cohäsion der Lösungen nach den Beobachtungen von Quincke, Volkmann u. A. sich

1) Vgl. G. Jäger, Wien. Ber. 100. Abth. IIa p. 245—270. 1891. Die von Hrn. Jäger geführte Berechnung unterscheidet sich dadurch wesentlich von der hier gegebenen, dass er die Annahme  $c = c'$  nicht macht. In Folge davon bleiben ihm 3 willkürliche Constanten aus 3 Dampfspannungsbeobachtungen zu bestimmen und die eine von ihnen ( $\frac{1}{3} N_0 \cdot m \cdot c_0^2$ ) hat nicht die einfache kinetische Bedeutung wie die obige.

2) Boltzmann, Zeitschr. phys. Chem. 6. p. 474—480. 1890 und 7. p. 88—90. 1891.

3) Riecke, Zeitschr. phys. Chem. 7. p. 36—54. 1891.

4) Lorentz, Zeitschr. phys. Chem. 6. 564—572. 1890.

dem Salzgehalt proportional ändert, versuchen, auch für  $v^2$  oder die lebendige Kraft der Molecularbewegung, welche zum Durchbrechen des Flüssigkeitsverbandes nöthig ist, eine lineare Abhängigkeit vom Salzgehalt anzusetzen und unter Berücksichtigung des Umstandes, dass auch  $N$ , die Zahl der in der Raumeinheit enthaltenen Zahl verdampfbarer Molecüle, sich in leicht berechenbarer Weise für Lösungen ändert, die Curven zu berechnen suchen, welche die Dampfspannungen in der Abhängigkeit vom Salzgehalt darstellen.

Das gelingt aber durchaus nicht auf diesem Wege, man muss also zu complicirteren Annahmen übergehen.

Eine kurze Ueberlegung sei in dieser Beziehung noch gestattet:

Bei den bisher untersuchten Lösungen solcher Körper, welche für sich selbst bei den in Betracht kommenden Temperaturen keine merkliche Dampfspannung haben, tritt durchgehend eine Verminderung der Dampfspannung des Lösungsmittels ein. Diese kann, wie es Hr. Boltzmann als möglich ausspricht, dadurch bewirkt sein, dass die Molecüle des Lösungsmittels gegen die des gelösten Körpers eine andere Reibung haben, als gegen gleichartige. Sie kann aber auch dadurch bedingt sein, dass die verdampfenden Molecüle sich längere Zeit bei den wechselseitigen Zusammenstößen innerhalb der Wirkungssphären der nicht verdampfenden Molecüle bewegen, weil diese Wirkungssphären grösser sind als die der Molecüle des Lösungsmittels. Welche Ursache aber auch wirken mag, jedenfalls wirkt sie proportional der Zahl der wechselseitigen Zusammenstösse.

Bei einem Gasmisch, welches  $N_1$  und  $N_2$  Molecüle der ersten, bezw. zweiten Art in der Raumeinheit enthält, ist die Zahl wechselseitiger Zusammenstösse in bekannter Bezeichnung.<sup>1)</sup>

$$C_{12} = \pi \cdot \sigma^2 \cdot N_1 \cdot N_2 \cdot \sqrt{\Omega_1^2 + \Omega_2^2},$$

wo  $\sigma$  die Entfernung zweier Molecüle verschiedener Art im Moment des Zusammenstosses bedeutet.

Wenn es gestattet ist, einen analogen Ausdruck auch für sehr verdünnte Lösungen gelten zu lassen, wenn man also für

1) Vgl. O. E. Meyer, Kinetische Theorie d. Gase 1. Aufl. 1877. p. 299.

diese zunächst von der van der Waals'schen Correction, die hier jedenfalls von grossem Einfluss ist, absieht, so ist die Zahl der Collisionen und damit die Ursache der Dampfspannungsverminderung bei sehr verdünnten Lösungen proportional  $N_2$ , der Zahl der gelösten Molecüle, wie es das Raoult'sche Gesetz will. Ausserdem tritt aber ein Factor  $\sigma$  auf, welcher durch die beiderseitigen Wirkungssphären der collidirenden Molecüle bedingt ist. Dieser Factor muss sich von einem Lösungsmittel zum anderen und ebenso von einem gelösten Körper zum anderen ändern, er zeigt also dasselbe Verhalten, wie der Factor  $i$  von van't Hoff, dessen Veränderlichkeit Arrhenius durch die Annahme einer Dissociation erklärt. Es ist offenbar, dass man durch Annahme verschieden grosser Wirkungssphären genau dasselbe erreichen kann, was Arrhenius ohne Berücksichtigung der Wirkungssphären durch die Dissociation, also durch Vergrösserung der Zahl der wirksamen Molecüle erzielt.

Breslau, Juni 1893.

### 3. *Thermoelectrische Untersuchungen; von Eugen Englisch.*

(Hierzu Taf. II.)

1. Die bisherigen Forschungen über Thermoelectricität haben übereinstimmend ergeben, dass die thermoelectromotorische Kraft keine lineare Function der Temperatur sei. Schon Seebeck<sup>1)</sup> selbst erkannte die Umkehrung des Stromes; Becquerel<sup>2)</sup> untersuchte den Zusammenhang zwischen Temperatur und thermoelectrischer Kraft genauer und fand, dass nicht die Temperaturdifferenz allein entscheidend und dass die electromotorische Kraft dieser nicht proportional sei. Für die meisten festen Metalle ist die electromotorische Kraft eine Function zweiten Grades der Temperatur; Gaugain<sup>3)</sup> hat sie als Hyperbel berechnet; meist wird sie eine Parabel und zwar nach der Formel von Avenarius<sup>4)</sup> dargestellt, als:

$$E = b(T - t) + c(T^2 - t^2).$$

Dabei sind  $b$  und  $c$  Constante,  $t$  und  $T$  geben die Temperaturen der Löthstellen des Thermoelementes an.

Die Ableitung der electromotorischen Kraft nach der Temperatur sollte also eine lineare Function der Temperatur sein, wie dieses auch für viele Metalle eintritt; Ausnahmen machen u. a. Nickel und Eisen.<sup>5)</sup>

Die physikalische Deutung der Constanten  $b$  und  $c$  ergibt sich aus der Theorie von W. Thomson.<sup>6)</sup> Bezeichnen  $\sigma$  und  $\sigma_1$  die „specifischen Wärmen der Electricität“ in den beiden Metallen des Elementes, d. h. diejenigen Wärmemengen,

1) Seebeck, *Gilb. Ann.* **73.** p. 115, 430. 1823; *Pogg. Ann.* **6.** p. 1, 133, 253, 264. 1826.

2) Becquerel, *Ann. Chim. Phys.* **31.** p. 386. 1826.

3) Gaugain, *Ann. Chim. Phys.* (3) **65.** 1862.

4) Avenarius, *Pogg. Ann.* **119.** p. 406. 1863.

5) Vgl. Wiedemann, *Electricität.* **2.** p. 247. 1883.

6) W. Thomson, *Math. and Phys. Papers.* **1.** p. 232; **2.** p. 192. 1882; ferner: Braun, *Thermoelectricität in Winkelmann's Handb. d. Phys.* **3.** p. 387. 1892.

welche nach Abzug der Joule'schen Wärme der Strom von der Intensität Eins in der Zeiteinheit in den Metallen entwickeln würde, wenn er von einer höher temperirten nach einer niederer temperirten Stelle flosse und dabei die Temperaturdifferenz beider Stellen  $1^{\circ}$  betrüge; bezeichnet ferner  $\pi$  die Peltier'sche Wärme an der Löthstelle und  $E$  die electromotorische Kraft der Combination, so wird:

$$\pi = \frac{1}{J} \cdot T \cdot \frac{dE}{dt} \left( = \frac{T}{J} [-b - 2cf] \right)$$

$$\sigma_1 - \sigma_2 = -\frac{1}{J} \cdot T \cdot \frac{d^2 E}{dt^2} \left( = -\frac{T}{J} \cdot 2c \right).$$

$J$  bedeutet das mechanische Aequivalent der Wärme; den Ausdruck  $dE/dt = q(t)$  bezeichnet W. Thomson als „thermoelectrische Kraft“ im Gegensatz zu  $E$ , welches er thermoelectromotorische Kraft nennt; doch ist die Unterscheidung dieser Namen nicht durchgedrungen. Der Coefficient  $c$  der Formel von Avenarius gibt nach der Tait'schen<sup>1)</sup> Hypothese das constante Verhältniss der specifischen Electricitätswärme  $\sigma$  und der Temperatur  $T$ . Die Thomson'schen Formeln zeigen nun, wie  $b$  und  $c$  mit dem Peltiereffect und dem Thomsoneffect zusammenhängen; sie liefern nur die Differenz der specifischen Wärmen; da aber nach den direct ausgeführten Versuchen von Le Roux<sup>2)</sup> das Blei sich als merklich frei vom Thomsoneffect zeigte, kann man die specifische Electricitätswärme jedes Metalls aus der electromotorischen Kraft berechnen.

Aber ausser diesen Gleichungen, welche die Beziehungen zwischen thermoelectrischer Kraft und den Wärmeeffecten des Stromes liefern, hat man keine Anhaltspunkte, insbesondere nicht darüber, wodurch die Constanten bestimmt sind und in welchem Zusammenhange sie mit anderen Eigenschaften der zu einem Element combinirten Metalle stehen. Edlund<sup>3)</sup> und nach ihm Maxwell hatten zwar geglaubt, durch die Peltier'sche Wärme die wahre Contactkraft zweier Metalle messen zu können, aber die Versuche ergaben Resultate ganz anderer Grössenordnung, als die anderen Messmethoden, und

1) Tait, Pogg. Ann. 152. p. 427. 1874 (übers. aus „Nature“ III).

2) Le Roux, Ann. Chim. Phys. (4) 10. p. 201. 1867.

3) Edlund, Pogg. Ann. 140. p. 435. 1870; 143. p. 404. 1871.

vom theoretischen Standpunkte aus ist die Hypothese von Hrn. Braun<sup>1)</sup> angegriffen worden. Der Theorie fehlen die Angriffspunkte; man ist deshalb auf das Experiment verwiesen und die vorliegende Arbeit sollte die Untersuchung nach möglichst verschiedenen Richtungen ausführen.

2. Es ist bekannt, in welcher hervorragender Weise die thermoelectrische Kraft von der Structur der Metalle beeinflusst wird. Die Stellung des einzelnen Metalls in der Spannungsreihe kann sich hierdurch ändern; harte und weiche, gedehnte und nicht gedehnte Stücke desselben Metalls geben Thermoströme; von einem Material, das solchen Zufälligkeiten ausgesetzt ist, wird man von vornherein keine durchgehenden Resultate erwarten dürfen.<sup>2)</sup> Nur Quecksilber und Blei erscheinen von solchen Einflüssen frei. Clausius<sup>3)</sup> hatte den Thomsoneffect angesehen als eine Summe von inneren Peltiereffecten, indem er annahm, dass durch die Wärme Structuränderungen eintreten und die einzelnen Metalltheile sich verhielten etwa wie weiches gegen hartes Metall. Solche Structuränderungen<sup>4)</sup> könnten aber nicht entstehen bei flüssigen (geschmolzenen) Metallen. Die Untersuchungen von Hrn. Braun haben aber bewiesen, dass der Flüssigkeitszustand nicht nur keine Vereinfachung der die electromotorische Kraft darstellenden Function ergibt, sondern dieselbe vielmehr noch complicirter macht. Der Thermoeffect verschwand nicht, er war also nicht durch Structuränderungen in diesem Sinne veranlasst und dadurch die Clausius'sche Auffassung widerlegt. Für Quecksilber konnte das Vorhandensein des Thermoeffectes vorhergesagt werden, und Haga<sup>5)</sup> hat ihn direct bestimmt. Es bleibt also nur das Blei als thomsoneffectfreies „standard-metal“.

1) Braun, Sitzungsber. d. Berl. Akad. 18. p. 291. 1885.

2) Vgl. hierüber G. Wiedemann, l. c. p. 277—287; Braun, Thermoelectr. l. c.; Braun, Sitzungsber. d. Berl. Akad. 18. p. 289. 1885; Magnus, Pogg. Ann. 83. p. 469. 1851; Des Coudres, Wied. Ann. 43. p. 673. 1891.

3) Clausius, Pogg. Ann. 90. p. 513. 1853.

4) Budde, Wied. Ann. 30. p. 664. 1887 verfeinert den Begriff der Structuränderung; Bemerkung hiergegen: Braun, Thermoelectr. l. c. p. 390. (7).

5) Haga, Wied. Ann. 28. p. 179. 1886.



3. Nun hatten F. Kohlrausch auf dem Gebiete der Electrolyse und Raoult bei den Gefrierpunktserniedrigungen durch Anwendung grösster Verdünnungen ihre bekannten einfachen Gesetze gefunden. Es war die analoge Frage hier gestellt, ob man nicht durch Anwendung verdünnter Legierungen zu einfachen Resultaten gelangen könne.

Untersucht wurden Bleilegirungen und Amalgame. Die Versuchsanordnung war folgende:

Die Bleilegirungen wurden in einer Kohlensäureatmosphäre zusammengesmolzen, gezogen und in Glasröhren eingelegt; die Amalgame (über ihre Herstellung vgl. unten) waren in Glasröhren eingeschmolzen; Platindrähte vermittelten den Contact.

Die Röhren waren lothrecht gestellt; sie wurden durch Kork oben in einen dampfdichten Kupfercylinder eingesetzt, die Platindrähte im Hohlraume des Cylinders zusammengelöthet. Die höhere Temperatur wurde mittels durch den Cylinder strömenden Dampfes von Alkohol, Wasser und Anilin hergestellt. Die Temperatur wurde an einem Thermometer, das in den Dampfraum fast bis zu dem die Siedetemperatur der betreffenden Substanz angehenden Gradstrich hineinragte, abgelesen.

Die unteren Enden der Röhren  $R_1$  und  $R_2$  tauchten in die mit Quecksilber gefüllten Glasröhren  $A$  und  $B$ , welche in dem Wasserbade  $W$  durch fließendes Wasser, dass bei  $E$  ein- und bei  $F$  austrat, auf constanter Temperatur gehalten wurden, welche das Thermometer  $T$  angab. In dasselbe Wasserbad ragte eine dritte Quecksilberröhre  $C$ , von der die eine Leitung  $I_1$  zum Galvanometer führte, während die zweite  $I_2$  von  $A$  ausging. Dadurch, dass man den Bügel  $D$ , der aus einer gebogenen, mit Hg gefüllten Glasröhre bestand, in welche amalgamirte Kupferdrähte eingekittet waren, in  $A$  und  $C$  einsetzte, schloss man den Stromkreis ohne Thermolement. Das war nothwendig, um den im äusseren Stromkreise durch kleine Temperaturunterschiede entstehenden Thermostrom für sich

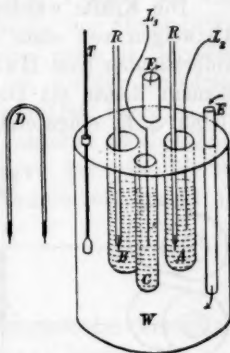


Fig. 1.

messen zu können. Da alles im Wasserbade gleiche Temperatur hatte, und in dem Bügel, weil sein Metall Quecksilber war, Ströme nicht entstehen konnten, so war anzunehmen, dass durch Umsetzen des Bügels in  $C$  und  $B$ , wodurch das Element eingeschaltet wurde, neue, nicht vom Element herührende thermoelectrische Kräfte nicht auftraten.

Die in die Näpfe  $A$  und  $C$  eintauchenden Theile der Leitungsdrähte  $L_1$  und  $L_2$  waren gleichfalls amalgamirt.

Die Kräfte wurden durch Compensation gemessen, durch Abzweigen von einer früher calibrirten Brücke mit Zusatzwiderständen (von Hartmann und Braun). Als Vergleichselement diente ein Daniell, in dessen Stromkreis gewöhnlich 10 000 S. E. eingesetzt wurden. Das Element wurde vor und

nach jeder Versuchsreihe nach Fechner's Strommethode unter Einschaltung eines Flüssigkeitswiderstandes von etwa 700 000 S. E. mit einem Latimer Clark verglichen.

Als Galvanometer diente ein eigenartiges Instrument nach Braun mit Spiegelablesung und Flüssigkeitsdämpfung. Die etwa 25 cm lange Nadel  $nn's's$  war

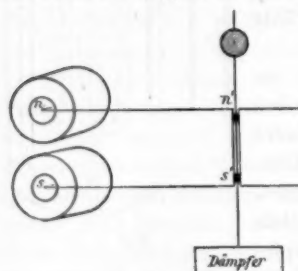


Fig. 2.

in einer Ebene zweimal rechtwinklig gebogen. Ihre abermals umgebogenen Enden ragten in zwei Spulen hinein, in welche sie durch den Strom hineingezogen wurden. Die Spulen waren für meinen Zweck berechnet und gewickelt worden und hatten den dem äusseren Widerstande angenähert gleichen von 2 Ohm. Die Astasirung der Nadel war so vollständig, dass noch ein kleiner Richtmagnet angewandt werden musste. Damit der Aufhängungsdraht vertical bleibt, wird die Nadel durch eine ihr genau gleiche im Gleichgewicht gehalten; die Fig. 2 ver- deutlicht die Anordnung. Ein  $10^{-6}$  Amp. gab 37 Scalentheile Ausschlag.

Temperaturschwankungen bringen im Stromkreise electro- motorische Kräfte hervor, die gegen die Kraft des Elementes durchaus nicht verschwinden; schon die Annäherung der Hand des Experimentirenden an die Brücke genügt hierzu. Man

muss sich darauf beschränken, diesen äusseren Thermostrom möglichst constant, oder oft auch darauf, seine Aenderungen constant zu halten. Der äussere Strom wurde (Thermoelement ausgeschaltet, Bügel verbindet *A* mit *C*) für sich compensirt; dann wurde das Element eingeschaltet (Bügel verbindet *B* mit *C*), die Kraft (also Element plus äusserer Strom) bestimmt und endlich wieder der äussere Strom für sich gemessen. Dabei wurde der Versuch stets so geführt, dass äusserer und eigentlicher Thermostrom gleiche Richtung hatten; wie man leicht sieht, kommt dann nur die Differenz der Drahtstücke, von denen man zur Compensation abzweigen muss, in Betracht, und man wird von der Unsicherheit, von wo der Messdraht zu rechnen sei, frei. Es wurde ferner beachtet, dass die drei oben beschriebenen Bestimmungen in annähernd gleichen Zeitintervallen ausgeführt wurden; hatte man bez. die Werthe *a*, *i*', *a*' erhalten, so wurde als dem Elemente zukommend der Werth

$$i = i' - \frac{a + a'}{2}$$

angesehen.

Um einen Maassstab für die Genauigkeit des Verfahrens zu geben, setze ich eine Beobachtungsreihe hierher:

Aeusserer Strom compensirt bei . . . .	49	77	91	103	107	130	(a)
Mittel aus je zweien $(a + a')/2$ . . . .	63	84	97	105	118		
Aeusserer + Thermostrom comp. bei <i>i</i> '	175	194	207	216	225		
Eigentlicher Thermostrom <i>i</i> . . . . .	112	110	110	111	107		

Eine weitere Fehlerquelle, nämlich eine Ungenauigkeit des Procentgehaltes, liegt in der häufig trotz aller Vorsicht unvermeidlichen Oxydation der Amalgame und Legirungen, insbesondere bei ihrer Herstellung; doch bleibt dieser Fehler, der sich natürlich bei starken Verdünnungen procentisch am meisten geltend macht, innerhalb der sonstigen Beobachtungsfehler, wie dies eine Analyse des Zinkamalgams ergab. Die Fehlergrenze möchte ich im allgemeinen auf 2 Proc. des Metallgehaltes schätzen.

4. *Bleilegirungen gegen Blei.* Die oben angeführte Eigenschaft des Bleies, keinen Thomseffect zu zeigen, veranlasste die Herstellung von Bleilegirungen und ihre Verbindung mit Blei zu einem Thermoelement. Der Vorversuch zeigte, dass die Legirung  $\text{Pb}_{100}\text{Sn}$  eine so kleine electromotorische Kraft

gab, dass ihre Messung von vornherein zu unsicher war. Deshalb nahm man 2 Atomgewichte Metall auf 100 Atomgewichte Blei.

Ich gebe hier zunächst die Resultate:

Tabelle I.

(Beobachtet)

Leg. ist	Blei gegen Legirung	Blei gegen			Blei gegen			Blei gegen		
		<i>t</i>	<i>T</i>	<i>E</i> · 10 <sup>-7</sup> V.	<i>t</i>	<i>T</i>	<i>E</i> · 10 <sup>-7</sup> V.	<i>t</i>	<i>T</i>	<i>E</i> · 10 <sup>-7</sup> V.
neg.	Pb <sub>100</sub> Sb <sub>2</sub>	14,0°	80,0°	68	14,5°	97,0°	91	14,0°	183,5°	224
neg.	Pb <sub>100</sub> Tl <sub>2</sub>	13,8°	76°	28	13,8°	95°	46	13,8°	179°	138
neg.	Pb <sub>100</sub> Sn <sub>2</sub>	—	—	—	19°	99°	12	10°	181°	20
pos.	Pb <sub>100</sub> Zn <sub>2</sub>	14°	80°	11	14°	97°	14	14°	183°	32
pos.	Pb <sub>100</sub> Cd <sub>2</sub>	13,5°	80°	58	13,5°	98,7°	78	13,5°	183,5°	85
pos.	Pb <sub>100</sub> Bi <sub>2</sub>	16,5°	88°	73	13°	97,8°	117	16,5°	183,2°	221

Hierbei und für die Folge bedeutet das vorgesetzte positiv und negativ, dass die Legirung gegen das Grundmetall positiv oder negativ wird, d. h. dass an der wärmeren Lötstelle der Strom zur Legirung oder zum Grundmetall hinfließt. Aus diesen Daten berechnen sich die electromotorischen Kräfte für die Temperatur 20° einerseits und für bez. 80°, 100°, 180° andererseits mittels linearer Interpolation, wie folgt:

Tabelle II.

(Berechnet.) *t* = 20°. 10<sup>-7</sup> Volts.

Leg. ist	Blei gegen	<i>T</i> = 80°	100°	180°
neg.	Pb <sub>100</sub> Sb <sub>2</sub>	<i>E</i> = 63	90	213
neg.	Pb <sub>100</sub> Tl <sub>2</sub>	28	46	138
neg.	Pb <sub>100</sub> Sn <sub>2</sub>	—	12	20
pos.	Pb <sub>100</sub> Zn <sub>2</sub>	4	14	32
pos.	Pb <sub>100</sub> Cd <sub>2</sub>	53	75	80
pos.	Pb <sub>100</sub> Bi <sub>2</sub>	73	117	221

Die gemessenen Kräfte sind also noch ausserordentlich klein; um sichere Resultate zu erhalten, hätte man zu grösseren Concentrationen übergehen müssen, und damit, so scheint mir,

wäre der Vortheil der Isolirung der einzelnen Molecüle wieder verloren gegangen.

Deshalb war man auf die Untersuchung von Amalgamen verwiesen, welche man mit Quecksilber combinirte.

5. *Amalgame gegen Quecksilber.* Hr. C. L. Weber<sup>1)</sup> hatte 1884 nach Beziehungen zwischen electromotorischer Kraft, Widerstand und Structurverhältnissen der Amalgame gesucht. Er fand keine durchgehenden Resultate. Hr. Weber bestimmte die thermoelectrische Kraft von Amalgamen gegen Kupfer; eher liessen sich Relationen erwarten, wenn man gleiche moleculare Mengen des Metalls dem Quecksilber zusetzt und das Amalgam mit Hg verglich. Ich habe deshalb die Untersuchung der Amalgame in ziemlich weitem Umfange ausgeführt.

Die Amalgame des Bleies, Thalliums, Wismuths, Antimons und Silbers wurden durch Zusammenschmelzen gewogener Mengen der betreffenden Metalle mit einer bestimmten Menge Quecksilber in einer Kohlensäureatmosphäre hergestellt; Natrium und Kalium liess man sich einfach in Quecksilber lösen.

Electrolytisch wurden dargestellt die Amalgame des Zinks, Kadmiums und des Kupfers. Der Strom ging durch ein Kohlrausch'sches Ampèremeter, ein Kupfervoltameter und die Sulfatlösungen der drei Metalle, für welche gewogene Quecksilbermengen die Kathode, Platinbleche die Anode bildeten. Aus der am Ampèremeter angenähert abgelesenen Stromstärke und der Dauer der Electrolyse konnte man die erreichte Concentration schätzen; die Electrolyse wurde solange fortgesetzt, bis man sicher war, mindestens die gewünschte Concentration zu haben. Die genaue Menge ausgeschiedenen Metalls wurde dann aus dem Niederschlage des Kupfervoltmeters bestimmt und die gewonnenen Amalgame auf vergleichbare Concentration verdünnt.

Das Lithiumamalgam wurde nach einer mir von Hrn. Lothar Meyer angegebenen Methode ebenfalls electrolytisch dargestellt. Das Quecksilber war in einem unten mit Fließpapier zugebundenen Glasrohr als Kathode in eine concentrirte

1) C. L. Weber, Wied. Ann. 23. p. 447. 1884.

Chlorlithiumlösung eingesetzt; die Anode bildete ein Kohlenzylinder in einer Thonzelle. Beim Stromdurchgang wird das ausgeschiedene Lithium sofort amalgamirt und das specifisch leichtere Lithiumamalgam steigt in der Glasröhre an die Oberfläche des Quecksilbers, wo es durch Steinöl von Oxydation geschützt wird. Da man nicht sicher ist, ob bei der Electrolyse des Li nicht secundäre Wasserstoffentwicklung auftritt, wurde nach beendigter Untersuchung das Li, ebenso wie das K und Na aus den betreffenden Amalgamen aus dem durch sie entwickelten Wasserstoff bestimmt.

Das als Vergleichsmetall dienende Quecksilber war aus Oxyd destillirt und gewaschen; das zu den Amalgamen verwendete nach Quincke's Methode durch kochende Schwefelsäure unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure gereinigt. Die zugesetzten Metalle waren von Kahlbaum in Berlin als „chemisch rein“ bezogen.

Die zuerst untersuchten Amalgame hatten die Zusammensetzung 100 Atomgewichte Hg + 1 Atgew. Metall; ich gebe hier zunächst ihre thermoelectrischen Kräfte gegen Quecksilber bei den beigesetzten Temperaturen. Dieselbe Tabelle enthält auch die electromotorischen Kräfte der Amalgame der Alkalimetalle gegen Quecksilber unter Beifügung der Concentration.

Tabelle III.

(Beobachtet.)

Amalgamist	Am/Hg	t	T	E. 10-7 V.	t	T	E. 10-7 V.	t	T	E. 10-7 V.
neg.	Hg <sub>100</sub> Tl <sub>1</sub>	14,0°	75,4°	427	13,8°	95,6°	584	17,1°	181°	1419
pos.	Hg <sub>100</sub> Cu <sub>1</sub>	14,5°	75,8°	7	14,0°	95,8°	9	14,5°	180°	14
pos.	Hg <sub>100</sub> Ag <sub>1</sub>	14,5°	76,5°	10	14,6°	96,2°	12	15,8°	180,5°	26
pos.	Hg <sub>100</sub> Sb <sub>1</sub>	16,0°	76,8°	51	14,5°	97°	72	15,0°	181°	226
pos.	Hg <sub>100</sub> Zn <sub>1</sub>	14,8°	76,6°	64	14,5°	95,8°	93	14,0°	180,7°	252
pos.	Hg <sub>100</sub> Cd <sub>1</sub>	16,7°	76°	76	17°	97°	119	17,7°	181°	287
pos.	Hg <sub>100</sub> Sn <sub>1</sub>	10,0°	76,2°	203	10,0°	96,2°	285	10,0°	180,5°	694
pos.	Hg <sub>100</sub> Pb <sub>1</sub>	14,8°	76°	261	14,5°	95,5°	343	14,8°	181,8°	855
pos.	Hg <sub>100</sub> Bi <sub>1</sub>	10,2°	76,0°	678	9,5°	6,1°	923	13,2°	181°	2132
neg.	Hg <sub>995</sub> Li <sub>1</sub>	8,0°	80,0°	167	8,0°	99,0°	255	7,0°	181,0°	472
neg.	Hg <sub>999</sub> Na <sub>10</sub>	13,8°	75,8°	1180	13,4°	95,8°	1653	14,8°	180,0°	4014
neg.	Hg <sub>118</sub> K <sub>10</sub>	14,1°	76,6°	1846	13,6°	95,8°	2809	14,8°	181,0°	7201



Interpolirt man linear auf die Temperatur  $20^{\circ}$  einer,  $80^{\circ}$ ,  $100^{\circ}$  und  $180^{\circ}$  andererseits und reducirt die electromotorischen Kräfte der Amalgame der Alkalimetalle ebenfalls durch lineare Interpolation auf vergleichbare Concentration, so erhält man:

Tabelle IV.

(Berechnet.) Kraft =  $E \cdot 10^{-7}$  Volts.

Amalgam ist	Hg gegen	$T = 80^{\circ}$	$100^{\circ}$	$180^{\circ}$
neg.	Hg <sub>100</sub> Li <sub>1</sub>	554	787	1848 umgerechnet
neg.	Hg <sub>100</sub> Tl <sub>1</sub>	418	576	1388
neg.	Hg <sub>100</sub> Na <sub>1</sub>	375	517	1171 umgerechnet
neg.	Hg <sub>100</sub> K <sub>1</sub>	216	330	822 umgerechnet
pos.	Hg <sub>100</sub> Cu <sub>1</sub>	7	8	13
pos.	Hg <sub>100</sub> Ag <sub>1</sub>	10	12	26
pos.	Hg <sub>100</sub> Sb <sub>1</sub>	51	75	214
pos.	Hg <sub>100</sub> Zn <sub>1</sub>	62	92	244
pos.	Hg <sub>100</sub> Cd <sub>1</sub>	79	121	282
pos.	Hg <sub>100</sub> Sn <sub>1</sub>	199	269	658
pos.	Hg <sub>100</sub> Pb <sub>1</sub>	256	346	825
pos.	Hg <sub>100</sub> Bi <sub>1</sub>	596	845	2036

Platin-, Aluminium- und Eisenamalgam gaben keine beobachtbaren Kräfte.

Es hätte natürlich keine Schwierigkeit gehabt, die Curven als solche höheren Grades zu berechnen; allein die Fehler, welche durch die lineare Interpolation begangen werden, sind kleiner, als die sonstigen Beobachtungsfehler; auch ist die zum dritten Grade erweiterte Formel von Avenarius noch nicht ausreichend, um die electromotorische Kraft als Function der Temperatur darzustellen. Die Curven sind convex gegen die Temperaturaxe; der *Thomson effect* verschwindet also nicht.

Das für die Umrechnung der Kräfte der Amalgame der Alkalimetalle angewandte Verfahren der linearen Interpolation ist zwar nicht einwandfrei; wahrscheinlich fallen die umgerechneten Kräfte (für K- und Na-Amalgam) etwas zu klein aus, doch dürfte sich ihre Stellung in der Reihe hierdurch nicht ändern.

Stellt man die Spannungsreihe für Bleilegirungen und für Amalgame zusammen, so hat man für Bleilegirungen:

— Sn, Tl, Sb, Zn, Cd, Bi +; dagegen für Amalgame: — Li, Na, K, Tl, Cu, Ag, Sb, Zn, Cd, Sn, Pb, Bi +. Beide Reihen fallen also nicht zusammen. Der Unterschied, dass bei den Bleilegirungen die Concentration 2 At. Metall auf 100 At. Pb, bei den Amalgamen aber 1 At. Metall auf 100 At. Hg genommen ist, ändert diese Reihe nicht ab, wie das Folgende zeigen wird.

6. *Die Amalgame der einwerthigen Metalle sind negativ gegen das Quecksilber*, mit Ausnahme des Silberamalgams, über welches weiter unten einige andere Eigenthümlichkeiten bemerkt sind.

Die Art der Curven, so zu verlaufen, dass keine die andere schneidet, veranlasste mich, die Quotienten der Kräfte eines jeden Amalgams durch die Kräfte des Bleiamalgams bei den betreffenden Temperaturen zu bilden. Ich finde auf diese Weise die Werthe:

Tabelle V.

Bei	20°, 80°	20°, 100°	20°, 180°	grösste Abweich.
Hg <sub>100</sub> Li: Hg <sub>100</sub> Pb	216	226	223	4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Hg <sub>100</sub> Tl: Hg <sub>100</sub> Pb	163	170	168	4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Hg <sub>100</sub> Na: Hg <sub>100</sub> Pb	141	152	141	6 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Hg <sub>100</sub> K: Hg <sub>100</sub> Pb	843?	952	995	12 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Hg <sub>100</sub> Sb: Hg <sub>100</sub> Pb	200	216	259	29 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Hg <sub>100</sub> Zn: Hg <sub>100</sub> Pb	242	265	259	6 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Hg <sub>100</sub> Cd: Hg <sub>100</sub> Pb	308	339	341	10 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Hg <sub>100</sub> Sn: Hg <sub>100</sub> Pb	762	788	796	5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Hg <sub>100</sub> Bi: Hg <sub>100</sub> Pb	232	249	246	6 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>

Die Quotienten sind also für jedes Amalgam annähernd constant. Freilich fällt das Antimonamalgam aus der Reihe heraus; aber gerade für dieses Amalgam sind die Kräfte noch so klein, dass äussere Einflüsse leicht unverhältnissmässige Fehler in der Beobachtung bedingen können.

Um den Fehler der beobachteten Werthe, welcher die Abweichungen in den Zahlen der vorigen Tabelle erklären könnte, zu bestimmen, nehme ich für die folgende Zusammenstellung den Quotienten der electromotorischen Kraft des betreffenden Amalgams in die Kraft des Bleiamalgams (beide gegen Quecksilber) für das Temperaturintervall  $t = 20^\circ$  und

$T = 180^\circ$  als gegeben und für jedes Temperaturintervall constant an; dann müssten sich die electromotorischen Kräfte der Amalgams als Product jenes Quotienten in die Kräfte des Bleiamalgams bei denselben Temperaturintervalle ergeben. Die Rechnung liefert folgende Zahlen:

Tabelle VI.

Amalgam	Mikrovolts		Mikrovolts	
	$t = 20^\circ$ und $T = 80^\circ$		$t = 20^\circ$ und $T = 100^\circ$	
	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
Hg <sub>100</sub> Li	55	57	78	77
Hg <sub>100</sub> Tl	41	42	57	58
Hg <sub>100</sub> Na	37	36	51	48,7
Hg <sub>100</sub> K	21	25	33	34
Hg <sub>100</sub> Sb	5,1	6,3	7,5	8,6
Hg <sub>100</sub> Zn	6,2	6,6	9,2	8,9
Hg <sub>100</sub> Cd	7,9	8,7	12	11,8
Hg <sub>100</sub> Sn	19	21	27	27
Hg <sub>100</sub> Bi	59	62	84	84,9

Die Zahlen stimmen mit Ausnahme der noch unerklärten (Beobachtungsfehler?) Abweichung beim Kaliumamalgam beim Temperaturintervall  $t = 20^\circ$ ,  $T = 80^\circ$ , so gut überein, dass man sagen darf: *Das Verhältniss der thermoelectrischen Kräfte von Amalgamen gegen Quecksilber bei denselben Temperaturintervallen ist constant*; d. h. ist die electromotorische Kraft  $E$  eines Amalgams gegen Quecksilber als Function  $F(t)$  der Temperatur bekannt, so lässt sich die electromotorische Kraft eines anderen Amalgams darstellen durch dieselbe Function  $F(t)$  multiplicirt mit einer Constanten. Es wird also  $E_1 = n \cdot F(t)$ .

Die Amalgams des Kupfers und Silbers habe ich der Kleinheit der Kräfte wegen nicht in obige Betrachtung mit einbezogen. Bezüglich derselben sei mir hier eine Bemerkung gestattet. Es war schwer, für sie constante Werthe zu erhalten; dies gelang erst, als sie in ziemlich weite Röhren gebracht worden waren, welche rund abgeschmolzen sein mussten. Sonst bildet sich nämlich an der kalten Verengung der Röhre eine feste Ausscheidung mit krystallinischem Gefüge, das sich leicht von dem flüssigen Theile trennt, bei

Vergrößerung der Oberfläche aber wieder löst. Lässt man das Amalgam durch enge Trichter fließen, so tritt die Scheidung ein und der krystallinische Theil bleibt im Trichter zurück. Ich vermuthete deshalb, dass Kupfer und Silber sich gar nicht oder nur spurenweise in Quecksilber lösen und dass im übrigen eine Suspension von festem Amalgam in Hg vorliegt. Diese Anschauung scheint unterstützt zu werden durch die Thatsache, dass auch nach Gmelin's Angaben hergestelltes Eisenamalgam keine merkliche electromotorische Kraft ergab, und dass Gmelin in diesem Falle selbst angibt, man habe es nur mit einem Gemenge zu thun. Hierdurch scheint mir die Ausnahmestellung des Silbers erklärbar.

7. Es ist aus den Untersuchungen von Rollmann<sup>1)</sup> bekannt, dass Wismuth-Zinnlegirungen ihre Stellung in der thermoelectrischen Spannungsreihe ändern, je nach dem Verhältniss der Mischung der beiden Metalle; ferner hat Becquerel (l. c.) die interessante Thatsache gefunden, dass die electromotorische Kraft der Antimon-Zinn- und Antimon-Cadmiumlegirungen ein Maximum wird, wenn die beiden Bestandtheile nach gleichen Aequivalentgewichten legirt sind. Ich habe deshalb auch für Amalgame verschiedener Concentration die thermoelectrischen Kräfte (wieder gegen Quecksilber) bestimmt.

Matthiessen und Vogt<sup>2)</sup> hatten für grössere Concentrationen keine constanten Werthe erhalten können. Auf Grund der oben angegebenen Erfahrungen benutzte ich deshalb ziemlich weite Röhren für die Amalgame, welche vor jeder Versuchsreihe gut geschüttelt werden mussten. Die Versuchsreihe darf nie mit der höheren Temperatur begonnen werden.

Es wurden für die beigefügten Temperaturintervalle folgende Werthe ermittelt:

1) Rollmann, Pogg. Ann. 83. p. 77; 84. p. 251. 1851; 89 p. 90. 1853.

2) Matthiessen u. Vogt, Pogg. Ann. 116. p. 369. 1862.

Conc.-Nr.	Amalg. ist
1	—
2	—
4	—
6	—
12	—
18	—
24	—
48	—
96	+
8	+

Conc.-Nr.	(Ge)
1	1
2	2
3	3
6	6
9	9
12	12
15	15
18	18
24	24
48	48
96	96
200	206
400	412
	säm
1	0
2	0
3	1
	(a

Tabelle VII.  
(Beobachtet.)

Conc.-Nr.	Anal.-ist	Hg gegen 100 Hg + (Gewichtsth.)	$t$	$T$	$E$ 10-7 V.	$t$	$T$	$E$ 10-7 V.	$t$	$T$	$E$ 10-7 V.	Struktur
1	-	0,255 Tl	9,8°	78,0°	121	9,8°	98,8°	161	13,4°	182,5°	342	flüssig
2	-	0,51 Tl	16,0°	78,0°	224	15,4°	97,8°	303	16,2°	182°	712	"
4	-	1,02 Tl	14,0°	75,4°	427	13,8°	95,6°	584	17,1°	181°	1419	"
8	-	2,04 Tl	14,8°	77,2°	697	13,5°	97,0°	965	14,3°	181,8°	2078	"
12	-	3,055 Tl	9,4°	77,0°	882	9,5°	97°	1194	13,5°	181,4°	2610	"
18	-	4,08 Tl	8,0°	80,0°	998	8,0°	98,5°	1361	9,0°	181°	2966	"
24	-	6,11 Tl	14,6°	78,0°	870	14,6°	98,0°	1185	8,0°	181,7°	2658	"
48	-	12,22 Tl	7,5°	80,0°	539	7,8°	98,6°	733	5,0°	181,0°	1388	"
96	+	24,44 Tl	8,5°	78,0°	411	8,5°	98,0°	566	11,5°	180°	1554	"
8	+	reines Thallium	14,0°	79,5°	3519	13,0°	99,0°	4765	7,5°	181,1°	10762	Nach längerer Ruhe Trennung in festeren und flüssigen Theil

Conc.-Nr.	Hg gegen 100 Hg + (Gewichtstheile)	$t$	$T$	$E \cdot 10^{-7}$ Volts	$t$	$T$	$E \cdot 10^{-7}$ Volts	$t$	$T$	$E \cdot 10^{-7}$ Volts	Struktur
1	1,03 Pb	14,8°	76,0°	261	14,5°	95,5°	343	14,8°	181,8°	855	flüssig
2	2,06 Pb	12,5°	75,5°	368	12,0°	95,5°	505	8,5°	181,6°	1128	"
3	3,09 Pb	10,5°	78,5°	739	14,1°	98,8°	1258	15,0°	181,0°	2471	"
6	6,19 Pb	12,5°	78,0°	957	10,0°	99,0°	1637	8,5°	181,0°	5701	"
9	9,28 Pb	13,0°	78,5°	1368	8,0°	98,0°	1760	13,0°	181,0°	6496	"
12	12,38 Pb	11,0°	78,0°	1029	11,0°	99,0°	1608	11,5°	181,0°	5467	"
15	15,47 Pb	8,0°	79,0°	1014	8,0°	99,0°	1611	11,2°	181,0°	4485	"
18	18,57 Pb	9,5°	79,0°	1094	18,0°	99,0°	1766	—	—	—	"
24	24,77 Pb	9,5°	78,0°	1266	9,5°	99,0°	1934	9,0°	181,0°	6163	"
48	49,53 Pb	12,2°	79,0°	1628	13,0°	99 2°	2303	12,8°	181,1°	6805	"
96	98,2 Pb	13,0°	79,0°	1851	12,5°	99,0°	2556	7,8°	181,0°	7460	"
200	206 Pb (HgPb <sub>2</sub> )	7,0°	78,8°	2463	10,0°	98,5°	3002	4,8°	181,0°	7738	"
400	412 Pb (HgPb <sub>4</sub> ) sämtlich positiv	11,0°	79°	2254	11,0°	99,0°	3072	6,0°	181,0°	7147	"
1	0,346 Bi	11,7°	78,0°	270	11,7°	97,5°	375	14,0°	180,2°	845	flüssig
2	0,692 Bi	8,3°	78,0°	523	8,3°	97,7°	707	8,6°	182,0°	1748	"
3	1,035 Bi (alle positiv)	10,2°	76,0°	678	9,5°	96,1°	923	13,2°	281,0°	2131	"

Durch lineare Interpolation mit Hülfe der unteren Theile  
der Curven findet man hieraus wie oben:

Tabelle VIII.

Electromotorische Kraft =  $E \cdot 10^{-7}$  Volts.  $t = 20^\circ$ .

Conc.- Nr.	100 Hg gegen 100 Hg + (Gewichtstheile)	$T = 80^\circ$	$100^\circ$	$180^\circ$		
1	0,346 Bi	$E = 248$	345	815	flüssig	Die Amalgame sind positiv geg. Quecksilber
2	0,692 Bi	456	646	1621	"	
3	1,035 Bi	596	845	2036	"	

Electromotorische Kraft =  $E \cdot 10^{-7}$  Volts.  $t = 20^\circ$ .

Conc.-Nr.	Amalg. ist geg. Hg	Hg gegen 100 Hg + ... (Gewichtsth.)	1 cm <sup>3</sup> des Amalgames enthält ... cm <sup>3</sup> Metall	$T = 80^\circ$	100°	180°	Bemerk.	Structur
1	neg.	0,255 Tl	0,00289 Tl	$E = 108$	146	325	Hg <sub>100</sub> Tl	flüssig
2	neg.	0,51 Tl	0,00587 Tl	218	298	688		
4	neg.	1,02 Tl	0,01156 Tl	418	576	1388		
8	neg.	2,04 Tl	0,02285 Tl	679	932	1992		
12	neg.	3,055 Tl	0,03389 Tl	793	1110	2500	Max.	Nach längerer Ruhe Trennung in festen und flüssigen Theil
18	neg.	4,08 Tl	0,04470 Tl	866	1258	2821		
24	neg.	6,11 Tl	0,06557 Tl	827	1143	2468		
48	neg.	12,22 Tl	0,1228 Tl	444	653	1207		
96	pos.	24,44 Tl	0,2189 Tl	358	522	1498	Hg <sub>100</sub> Pb	flüssig
∞	pos.	rein Tl	1,000 Tl	3217	4450	10011		
1	pos.	1,03 Pb	0,012214 Pb	$E = 256$	346	825		
2	pos.	2,06 Pb	0,024137 Pb	335	489	1101		
3	pos.	3,09 Pb	0,035768 Pb	708	1208	2399	Max.	Nach längerer Ruhe Trennung in festen und flüssigen Theil
6	pos.	6,19 Pb	0,069070 Pb	920	1540	5483		
9	pos.	9,28 Pb	0,10014 Pb	1243	1626	6292		
12	pos.	12,38 Pb	0,12921 Pb	942	1514	5299		
15	pos.	15,47 Pb	0,15646 Pb	873	1482	4395	Min.	Nach l. Ruhe fest
18	pos.	18,57 Pb	0,18206 Pb	966	1709	—		
24	pos.	24,77 Pb	0,22885 Pb	1135	1796	5910		
48	pos.	49,53 Pb	0,37248 Pb	1472	2172	6569		
96	pos.	98,2 Pb	0,48061 Pb	1694	2503	7332	{ Max. HgPb <sub>2</sub> HgPb <sub>4</sub> }	fest
200	pos.	206 Pb	0,71205 Pb	2165	2806	7467		
400	pos.	412 Pb	0,83190 Pb	1915	2743	6642		
∞	pos.	rein Pb	1,000 Pb	—	3400 <sup>1)</sup>	—		

Zur besseren Uebersicht sind diese Resultate in der beigegebenen Tafel graphisch dargestellt. Die Gewichtstheile des zu 100 g Quecksilber zugesetzten Metalls sind als Abscissen, die electromotorischen Kräfte als Ordinaten aufgetragen. Diese zugefügten Mengen sind so gewählt, dass sie einfache Vielfache der Atomgewichte der betreffenden Metalle sind.

Für Wismuth wurden nur drei Concentrationen untersucht; man sieht aber schon, dass die electromotorische Kraft einem Maximum zustrebt und dass die Curve unter die Abscissenaxe heruntergehen muss, wo das reine Wismuth steht.

Dasselbe Verhalten zeigen die Thalliumamalgame, welche den Vortheil haben, bis zu ziemlich hohen Concentrationen

1) Braun, Sitzungsber. d. Berl. Akad. 18. p. 295. 1885.



(4,8 g Tl: 100 g Hg) dauernd flüssig zu sein. Von ihnen wurde eine genügende Anzahl untersucht, um ein deutliches Bild des thermoelectrischen Verhaltens zu haben, insbesondere, um die geänderte Stellung gegenüber dem Quecksilber erkennen zu lassen; der ausgedehntesten Untersuchung wurden aber die Bleiamalgame unterworfen.

Die Curve, welche ihre electromotorische Kraft als Function der Concentration darstellt, verläuft so: sie hat einen grössten Werth beim reinen Blei; sie fällt und erreicht hierauf ein Maximum bei dem von Hrn. Schütz<sup>1)</sup> als charakterisirte Verbindung erkannten Amalgam  $\text{HgPb}_3$  (Nr. 200); sie geht durch ein Minimum bei (Nr. 15)  $\text{Hg}_{100}\text{Pb}_{15}$ , erreicht ein zweites kleineres Maximum bei  $\text{Hg}_{100}\text{Pb}_9$  (Fr. 9) und fällt dann bis zum Nullpunkt.

Um noch zu prüfen, ob dem nach Hrn. Schütz Ansicht gleichfalls eine feste Verbindung darstellenden Amalgam  $\text{HgZn}_2$  ebenfalls ein Maximum zukomme, habe ich dieses Amalgam und die Legirung  $\text{HgZn}_3$  mit Quecksilber combinirt und die electromotorischen Kräfte bestimmt. Wie die Werthe:

$t = 20^\circ$	$T = 80^\circ$	$100^\circ$	$180^\circ$
$\text{Zn}_2\text{Hg}$ $E \cdot 10^{-7}$ Volts	= 3886	5310	12723
$\text{Zn}_3\text{Hg}$	= 3629	5183	12286

zeigen, kommt dem  $\text{Zn}_2\text{Hg}$  thatsächlich ein Maximum zu.

Dagegen nimmt das Bleiamalgam, welches Blei und Quecksilber nach gleichen Aequivalentgewichten legirt enthält, und etwa dem Amalgam Nr. 48 der vorliegenden Arbeit entspricht, offenbar keine Ausnahmestellung ein; die Amalgame,  $\text{Hg}_{100}\text{Pb}_9$  und  $\text{Hg}_{100}\text{Tl}_4$ , welche maximale thermoelectrische Kräfte zeigen, dürften wohl eine für chemische Verbindungen zu complicirte Zusammensetzung haben.

8. Fassen wir die bisher bei der Untersuchung der Amalgame gewonnenen Resultate kurz nochmals zusammen, so finden wir, ausser dem unter 6. gewonnenen Satze, der übrigens auch für Amalgame desselben Metalls gilt — solange nämlich die Amalgame bei gewöhnlicher Temperatur gut flüssig sind — dass die verdünnten Amalgame der einwerthigen Metalle gegen Quecksilber negativ werden (mit Ausnahme des

1) Schütz, Inauguraldiss. Giessen 1892; Wied. Ann. **46**. p. 177. 1892.

Siberamalgame). Irgend eine weitere Beziehung zu anderen Constanten, welche den Metallen eigenthümlich sind, z. B. Atomgewicht, Atomvolumen, ist dagegen nicht erkennbar. Die electromotorische Kraft ist keine lineare Function der Temperaturdifferenz und eine sehr verwickelte Function der Concentration — für dasselbe zugesetzte Metall. Diese letztere zeigt unter Umständen, wie beim Bleiamalgam, mehrere Maxima, von denen eines bei einer nach anderen Methoden als chemische Verbindung erkannten Legirung liegt. Dasselbe gilt für Zinkamalgame.

Die electromotorische Kraft ist innerhalb eines gewissen, für jedes Metall verschiedenen Kreises bei verdünnten Amalgamen proportional der zugesetzten Menge des Metalls. Dieser Proportionalitätsbereich ist begrenzter, als man erwarten sollte.

9. Die Curven, welche die Abhängigkeit der electromotorischen Kraft der Amalgame von ihrer Concentration darstellen, haben, wie man sieht, eine charakteristische Aehnlichkeit mit den entsprechenden Curven für das Leitungsvermögen electrolytisch leitender Körper. Insbesondere möchte ich die Curve für die Bleiamalgame mit der für das Leitungsvermögen concentrirter Schwefelsäurelösungen vergleichen. Nach W. Kohlrausch<sup>1)</sup> hat dieselbe Minima bei den Hydraten der  $H_2SO_4$ , doch fallen diese nicht genau mit den Hydraten selbst zusammen, sondern liegen etwas vor oder nach diesen. Ein ähnliches zeigen die electromotorischen Kräfte der Bleiamalgame (vgl. die Discussion unter 8).

Man könnte also hier entsprechend der in der Ionen-theorie geltenden Nomenclatur den Begriff der „*molecularen thermoelectrischen Kraft*“ einführen und darunter die gemessene electromotorische Kraft dividirt durch die betreffende Anzahl Molecüle in einer bestimmten Menge des Grundmetalls verstehen.

Diese moleculare thermoelectrische Kraft wäre dann innerhalb eines gewissen, für jedes Metall verschiedenen Concentrationsgebietes constant, aber von dem Grundmetall abhängig. Es scheint, dass die moleculare thermoelectrische Kraft mit der Bewegungsfähigkeit der legirten Theilchen zusammenhängt,

1) W. Kohlrausch, Wied. Ann. 17. p. 69. 1882.

denn die Kraft ist grösser für flüssige Amalgame, als für feste Bleilegirungen und nimmt ab mit zunehmender Concentration.

Unter 6. ausgesprochener und unter 8. erweiterter Satz von der Constanz des Verhältnisses der thermoelectrischen Kräfte bei verschiedenen Temperaturintervallen lässt sich nunmehr etwa folgendermaassen formuliren:

*Für Amalgame genügender Verdünnung ist das Verhältniss der molecularen thermoelectrischen Kräfte constant.*

Setzt man die moleculare Kraft des Wismuthmolecüls in dem Amalgam  $Hg_{100}Bi$  etwa = 100, so erhält man nachstehende, immerhin eine gewisse Vergleichung bietenden Werthe:

Tabelle IX.

moleculare thermoel. Kraft des Molecüls	im Amalgam $Hg_{100}$ Metall <sub>1</sub>	in der Bleilegirung $Pb_{100}$ Metall <sub>2</sub>
$Bi_2$	+ 100 (Annahme)	+ 12
$Pb_2$	+ 43	—
$Sn_2$	+ 33	— 4,7
$Cd$	+ 6,6	+ 4,45
$Zn$	+ 5,2	+ 0,33
$Sb_2$	+ 8,5	— 10,5
$Ag_2$	+ 1,6	—
$Cu_2$	+ 1,1	—
$K_2$	— 36	—
$Na_2$	— 62	—
$Tl_2$	— 70	— 4,7
$Li_2$	— 93	—
—	—	—

Dürfte man in linearer Weise interpoliren, so liessen sich offenbar auch sofort diejenigen Mengen verschiedener Metalle angeben, welche demselben Quantum Quecksilber zugesetzt, gleiche thermoelectrische Kräfte gäben. Nimmt man wieder das Amalgam  $Hg_{100}Bi$  als Vergleichslegirung, so würden gleiche Kräfte geben die Amalgame:

$Hg_{100}Li_{1,07}$ ,  $Hg_{100}Fl_{1,47}$ ,  $Hg_{100}Na_{1,57}$ ,  $Hg_{100}K_{2,57}$ ,  $Hg_{100}Sb_{11,40}$   
 $Hg_{100}Zn_{9,9}$ ,  $Hg_{100}Cd_{7,0}$ ,  $Hg_{100}Sn_{3,15}$ ,  $Hg_{100}Pb_{2,45}$ ,

Dem einen Molecül Wismuth wären also äquivalent:

Tabelle X.

1,07 Mol. Lithium	11,20 Mol. Antimon
1,47 „ Thallium	9,9 „ Zink
1,57 „ Natrium	7,0 „ Cadmium
2,57 „ Kalium	3,15 „ Zinn
	2,45 „ Blei

10. Nachdem Amalgame mit einem Metall untersucht waren, schien es nicht uninteressant und namentlich für künftige Untersuchungen wichtig, zu bestimmen, ob und inwieweit die Beimischung eines fremden Metalls zu einem Amalgam und zu dem als Vergleichsmetall dienenden Quecksilber die thermoelectrische Kraft beeinflusse. Wegen der exponirten Stellung, welche in festem Zustand Wismuth und Antimon einnehmen, und da auch die betreffenden Amalgame weit auseinanderliegende Kräfte liefern, wurde einem Antimonamalgam und dem Quecksilber gleiche procentische (etwa 1 Proc.) Mengen Wismuth beigelegt. Es ergab sich die electromotorische Kraft vor und nach der Beimengung ganz gleich; man wird also künftig die Reinigung des Quecksilbers nicht so weit zu treiben brauchen, wie dies hier geschehen ist, wenn man nur für das Amalgam und als Vergleichsmetall dasselbe Quecksilber verwendet.

Es tritt somit eine Art Superposition ein; die *molecular thermoelectrische Kraft ist eine additive Grösse*.

Ändert sich jedoch durch den Zusatz die Structur des Amalgams, so wird, wie zu erwarten, auch die Kraft beeinflusst.

11. Die Untersuchung hatte ergeben, dass die Formel von Avenarius keine Anwendung finden könne, um die electromotorische Kraft der Amalgame gegen Quecksilber darzustellen. Wie gingen nun die Curven weiter? Insbesondere musste die Frage interessiren, ob für die Elemente Quecksilber gegen Amalgam ein neutraler Punkt existire. Deshalb musste der Temperaturbereich nach beiden Seiten erweitert werden.

Die Untersuchung sollte sich mit mehr qualitativen Resultaten begnügen: es wurde daher zur Herstellung der höheren Temperatur nur ein einfaches, aus drei concentrisch angeordneten, starken Eisenröhren construirtes Luftbad angewandt und ich beschränkte mich auf eine Genauigkeit, welche die sichere Entscheidung der angedeuteten Frage ermöglichte. Das Luftbad war durch drei Reihen Gasflammen geheizt; man konnte mit demselben bis  $460^{\circ}$  gelangen; die Temperatur wurde an einem Quecksilberthermometer mit Stickstofffüllung abgelesen. Da das Quecksilber Platin bei so hohen Tem-

peraturen auflöst, musste der Contact durch Kohlenstückchen hergestellt werden, an die sich Platindrähte anschlossen, welche dann in die Glasröhren eingeschmolzen wurden.<sup>1)</sup>

Die folgende Zusammenstellung der gemessenen electromotorischen Kräfte bezieht sich auf constant gehaltenes  $t = 20^\circ \text{C}$ . Die thermoelectrische Kraft ist gleich  $E \cdot 10^{-7}$  Volts.

Tabelle XI.

		Thalliumamalgam   Hg.	
Amalgam	Nr. 1.	$\text{Hg}_{400}\text{Tl}_1$	$T = 398^\circ$ $E = 2100$ .
	Nr. 2.	$\text{Hg}_{700}\text{Tl}_1$	$T = 245^\circ$ $E = 2127$ .
			$T = 329^\circ$ $E = 3059$ .
	Nr. 2.	$\text{Hg}_{900}\text{Tl}_1$	$T = 345^\circ$ $E = 3454$ $T = 385^\circ$ $E = 3925$ .
			$T = 428^\circ$ $E = 4396$ .
	Nr. 4.	$\text{Hg}_{100}\text{Tl}_1$	$T = 365^\circ$ $E = 6853$ .
	Nr. 8.	$\text{Hg}_{100}\text{Tl}_2$	$T = 395^\circ$ $E = 12620$ .
	Nr. 16.	$\text{Hg}_{100}\text{Tl}_4$	$T = 320^\circ$ $E = 9637$ $T = 370^\circ$ $E = 13400$ .
			$T = 440^\circ$ $E = 15540$ .
	Nr. 24.	$\text{Hg}_{100}\text{Tl}_6$	$T = 336^\circ$ $E = 5800$ .
	Nr. 48.	$\text{Hg}_{100}\text{Tl}_{12}$	$T = 403^\circ$ $E = 3406$ (alle $E$ bisher neg.).
	Nr. 96.	$\text{Hg}_{100}\text{Tl}_{24}$	$T = 399^\circ$ $E = 7354$ (?).
Bleiamalgam	Nr. 12.	$\text{Hg}_{100}\text{Pb}_{12}$   Hg.	$T = 355^\circ$ $E = 17820$ .
			$T = 395^\circ$ $E = 20100$ .
Kaliumamalgam.		$\text{Hg}_{118}\text{K}_{10}$   Hg.	$T = 372^\circ$ $E = -21208$ .
			$T = 453^\circ$ $E = -37983$ .

Die Curven steigen also noch steiler an als zuvor, und es ist somit kein Anzeichen vorhanden, dass ein neutraler Punkt existirt, was auch mit den Resultaten von Hrn. Braun übereinstimmt (l. c.).

Niedere Temperaturen wurden durch gefrorene Kohlen- säure und schmelzendes Quecksilber erzeugt. Die Amalgam- und Hg-Röhren wurden in ein Reagenzglas gestellt, welches eine entsprechende Menge Quecksilber enthielt. Das ganze wurde in einen Klotz aus gepresster fester Kohlensäure eingesetzt<sup>2)</sup>; die Temperatur der kalten Löthstelle des Elementes konnte sich somit nur wenig von der der festen  $\text{CO}_2$  unterscheiden. Um die Temperatur des schmelzenden Quecksilbers zu erzeugen, waren die Röhren in ein weiteres Gefäss gestellt, das Hg enthielt, welchem unter Umrühren gefrorenes Queck- silber zugesetzt wurde. Der Process verläuft sehr rasch und die Beobachtung ist nicht leicht. Bei den gegebenen Ver- hältnissen wurde aber das angedeutete Verfahren vorgezogen.

1) Braun, Sitzungsber. d. Berl. Akad. 18. p. 292 Anm. 1885.

2) H. Landolt, Chem. Ber. 17. p. 309. 1884; Beibl. 8. p. 299. 1884.

Für constant gehaltenes  $T = +20^\circ$  ergaben sich folgende Werthe für die electromotorische Kraft.

Tabelle XII.

Wismuthamalgam Nr. 2.

$$\text{Hg}_{990}\text{Bi}_2 \text{ Hg. } \begin{array}{ll} t = -39^\circ & t = -79^\circ \\ E = -150 \cdot 10^{-7} \text{ V.} & E = -210 \cdot 10^{-7} \text{ V.} \end{array}$$

Bleiamalgam Nr. 6.

$$\text{Hg}_{100}\text{Pb}_6 \text{ Hg. } \begin{array}{ll} t = -39^\circ & t = -79^\circ \\ E = -233 \cdot 10^{-7} \text{ V.} & E = -315 \cdot 10^{-7} \text{ V.} \end{array}$$

Thalliumamalgam Nr. 2 und Nr. 16.

$$\text{Hg}_{200}\text{Tl}_1 \text{ Hg. } \begin{array}{ll} t = -39^\circ & t = -79^\circ \\ E = +84 \cdot 10^{-7} \text{ V.} & E = +170 \cdot 10^{-7} \text{ V.} \end{array}$$

$$\text{Hg}_{100}\text{Tl}_3 \text{ Hg. } \begin{array}{ll} t = -39^\circ & t = -79^\circ \\ E = +662 \cdot 10^{-7} \text{ V.} & E = +1197 \cdot 10^{-7} \text{ V.} \end{array}$$

Reines Blei gegen Quecksilber.

$$\begin{array}{ll} t = -39^\circ & t = -79^\circ \\ E = -1094 \cdot 10^{-7} \text{ V.} & E = -1550 \cdot 10^{-7} \text{ V.} \end{array}$$

Die so erhaltenen Resultate zeigen, dass die Curven in gleicher Weise weitergehen, wie bei höheren Temperaturen. Eine Unstetigkeit im Verlaufe derselben tritt nicht ein.

12. Die grosse Aehnlichkeit im thermoelectrischen Verhalten der Blei- und der Thalliumamalgame, die chemische Verwandtschaft des Tl und des Pb veranlassten mich, das *Thallium auf Thomsoneffect* zu untersuchen. Es wurde zu diesem Zwecke mit Blei combinirt; die electromotorischen Kräfte bei constantem  $t = 20^\circ$  ergeben sich in  $10^{-7}$  Volt als Einheit wie folgt:

$$\begin{array}{ccccccc} t = 20^\circ & T = 80^\circ & 100^\circ & 180^\circ & 280^\circ & \text{(Schmelzp.)} \\ E \cdot 10^{-7} \text{ Volt} = & 838 & 1110 & 1700 & 2653 & \text{(d. Tl.)} \end{array}$$

Für das Intervall bis  $180^\circ$  lässt sich die electromotorische Kraft darstellen durch die Formel

$$E = 11,45(T - t) + 0,1044(T^2 - t^2) - 0,0005448(T^3 - t^3);$$

der Werth für  $280^\circ$  schmiegt sich dann dem gemessenen gut an. Der Thomsoneffect für Thallium ist also, falls man das Blei als thomsoneffectfrei voraussetzt, gegeben durch (Formel unter 1)

$$\sigma = -0,208 T + 0,0016 T^2$$

und innerhalb des beobachteten Intervalls negativ.

14. Die Aehnlichkeit der Curven des galvanischen Widerstandes und der thermoelectrischen Kraft, welche ganz besonders



in einer früher von mir<sup>1)</sup> ausgeführten Untersuchung hervor-  
trat, legte nahe, die Untersuchung auch in dieser Richtung  
auszudehnen. Von besonderem Interesse mussten dabei Legi-  
rungen sein, wie sie Hr. Dr. Feussner<sup>2)</sup> mit negativem Tem-  
peraturcoefficienten des Widerstandes anfertigte und auf dem  
internationalen Electrotechnikercongress zu Frankfurt i. J. 1891  
vorlegte. Die Metalle wurden durch Vermittelung des Hrn.  
Feussner von der physikalisch-technischen Reichsanstalt er-  
beten und bereitwilligst zur Verfügung gestellt. Für dieses  
freundliche Entgegenkommen, gestatte ich mir an dieser Stelle  
den maassgebenden Behörden meinen verbindlichsten Dank  
auszusprechen.

Die Metalle wurden mit Blei combinirt, die electromotori-  
schen Kräfte bei den Siedetemperaturen des Alkohols und  
Wassers bestimmt. Man erhielt so die Kräfte:

Tabelle XIII.

(Beobachtet.)

Ni-Cu-Legirungen gegen Blei. Bezeichnung	% Ni	<i>t</i>	<i>T</i>	<i>E</i> Mikro- volts	<i>t</i>	<i>T</i>	<i>E</i> Mikro- volts
<i>A</i>	10	12,2°	71,5°	1900	12,2°	97,2°	2109
<i>B</i>	16	12,5°	76,5°	1855	13,0°	97,0°	2484
<i>C</i>	20	13,2°	76,3°	2091	13,2°	97,0°	2831
Patentnickel	24	15,9°	77,1°	1822	15,3°	97,5°	2468
<i>D</i>	30	13,9°	76,2°	2353	13,8°	97,0°	3171
(Constantan) <i>E</i>	40	14,4°	76,5°	2527	13,8°	97,0°	3435
<i>F</i>	46	14,5°	76,5°	2687	14,4°	97,1°	3569
<i>G</i>	50	15,0°	77,2°	2337	16 0°	97,6°	3097
<i>J</i>	56	16,0°	77,0°	2356	16,3°	97,3°	3199
<i>K</i>	62	16,4°	77,2°	2130	16,5°	97,5°	2862
<i>L</i>	89	15,0°	77,9°	15743	17,0°	97,0°	2035
<i>M</i>	93	16,5°	77,2°	1812	17,0°	97,1°	2320

Die Bezeichnungen sind die von Hrn. Feussner<sup>3)</sup> ge-  
brauchten. Aus obigen Zahlen berechnet sich wie früher die  
electromotorische Kraft in Mikrovolt für vergleichbare Tem-  
peraturintervalle:

1) Englisch, Wied. Ann. 45. p. 591. 1892.

2) Feussner, Electrotechn. Ztschr. 11. p. 594. 1890.

3) Feussner, Ber. internat. Electrotechn. Congress, Frankfurt  
p. 94. 1891.

Tabelle XIV.

(Berechnet).  $t = 20^\circ$ . Mikrovolt.

$\frac{0}{100}$ Nickel	Bezeichnung	$T = 80^\circ$	$T = 100^\circ$	Temp.-Coeff. d. Widerst.	Bemerkung	
10	<i>A</i>	$E = 1753$	$E = 1953$	positiv	} <i>E</i> Max.	
16	<i>B</i>	1684	2322	abnehmend		} Constantan <i>E</i> Max.
20	<i>C</i>	1990	2712			
24	Pat.-Ni	1790	2405			
30	<i>D</i>	2273	3059			
40	<i>E</i>	2430	3295	Null		
46	<i>F</i>	2599	3456	negativ		
50	<i>G</i>	2292	3048	Null	} zunehmend	
56	<i>J</i>	2328	3170	positiv		
62	<i>K</i>	2120	2830			
89	<i>L</i>	1405	1991			
93	<i>M</i>	1781	2207			

In der beigegebenen Zeichnung ist der Procentgehalt Nickel als Abscisse, die electromotorische Kraft, der Widerstand und der Temperaturcoefficient als Ordinate aufgetragen. Letztere beiden Grössen sind Feussner's Publication<sup>1)</sup> entnommen.

Die electromotorische Kraft hat ein Maximum für die Legirung *F* mit negativem Temperaturcoefficienten; aber die Deutung dieses Resultats wird beeinträchtigt, dadurch, dass auch bei der in Beziehung auf den Widerstand ganz indifferenten Verbindung *C* mit 20 Proc. Nickel ein Maximum liegt. Immerhin ist eine, wenn auch nicht so einfache, wie es früher schien, so doch beachtenswerthe Aehnlichkeit im Verlauf der Curven der electromotorischen Kraft und des Widerstandes vorhanden.

Die Vergleichung von  $dE/dt$  mit dem Temperaturcoefficienten des Widerstandes vereinfacht diese Beziehung nicht.

Vorliegende Arbeit ist auf Anregung von Hrn. Prof. Braun ausgeführt worden. Es sei mir gestattet, Hrn. Prof. Braun für die wohlwollende Unterstützung bei meinen Studien und besonders bei dieser Arbeit, auch an dieser Stelle, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Tübingen, phys. Institut, Mai 1893.

1) Feussner, l. c. p. 96 (Fig. 1).

#### 4. Zur physikalischen Deutung der Thermo-electricität; von Ferdinand Braun.

§ 1. Die Thatsache, dass die thermoelectrische Kraft von der Natur der Metalle abhängt, ist mir immer sonderbar erschienen, vom folgenden Gesichtspunkte aus betrachtet: Thermoelemente stellen Maschinen vor, welche Wärme in electriche Energie verwandeln. Wir wollen annehmen, zwei solche Elemente arbeiteten bei der gleichen Stromstärke zwischen denselben Temperaturen und nach einem Carnot'schen Process, d. h. die Stoffe sollen frei von Thomson-effect gedacht sein. Sie arbeiten dann beide mit gleichem Nutzeffect; aber der absolute Betrag von Arbeit, den sie in derselben Zeit liefern, ist verschieden. Beide Maschinen sollen *beliebig grosse* Wärmemengen bei den resp. Temperaturen  $T$  und  $t$  zur Verfügung stehen — warum verwandeln sie immer nur einen kleinen Bruchtheil der gebotenen Wärme und warum vor allem die eine mehr, als die andere, da sie sich doch unter *gleich günstigen äusseren* Bedingungen befinden? Diese Frage hat mich, wenn auch zu keiner genügenden Antwort, so doch zu einer Anschauung geführt, die ich vielleicht mittheilen darf in Anbetracht dessen, dass es sich um ein Gebiet handelt, wo der Theorie einstweilen die Angriffspunkte fehlen.

Stellen wir uns zwei calorische Maschinen vor, die unserer Besichtigung unzugänglich sind; beide mögen zwischen denselben Temperaturen arbeiten, ferner mit gleichem Nutzeffect, beiden ständen unbegrenzte Wärmemengen zur Verfügung, und doch liefere die eine in derselben Zeit mehr Arbeit, als die andere. Was würde die Antwort auf die Frage nach dem Warum sein? Ich denke, wir würden einfach sagen: die eine Maschine wird grösser, als die andere sein.

Diese Antwort übertrage ich mit einer nahegelegenen Aenderung auf unseren Fall. Ich stelle mir vor, Thermoelemente beständen aus Maschinen von molecularen Dimensionen; in jedem Thermoelement befinden sich sehr viele solcher

Maschinen. Jede einzelne arbeitet mit demselben Nutzeffect. Der Unterschied ihrer electromotorischen Kräfte beruht darin, dass im einen Thermoelement relativ viele, im anderen wenige solcher Molecularmaschinen vorhanden sind.

Dies führt mich auf die *Hypothese*: Nicht alle Molecüle eines Metalles sind — als thermische Maschinen gedacht — arbeitsfähig; aber die arbeitsfähigen arbeiten stets mit gleichem Nutzeffect.

Dies gilt zunächst nur, wenn kein Thomseffect auftritt.

§ 2. Die Erfahrung zeigt Folgendes: Bringt man zwischen die erwärmten Löthstellen zweier Metalle *A* und *B* ein gleichtemperirtes *C*, so ändert dies an der electromotorischen Kraft nichts. Man kann dies nach bekannten einfachen Ueberlegungen als selbstverständlich betrachten. Es müsste nämlich, wäre dem nicht so, auch ohne Temperaturdifferenz eine electromotorische Kraft auftreten — was mangels eines Arbeitsäquivalentes für die electrische Energie nicht denkbar ist. Der Satz führt aber doch zu einer beachtenswerthen und für unsere Betrachtungen nützlichen Folgerung, nämlich dahin, dass die thermoelectrische Kraft bestimmt ist durch die Differenz von Constanten, von denen sich eine jede bezieht nur je auf das Metall *A* resp. *B*, dass aber keine Constante eingeht, welche bestimmt ist durch das Verhalten von *A* gegen *B*. Ich erweitere diesen Schluss zu der Annahme: In jedem Metall ist der Effect eines arbeitsfähigen Molecüls unabhängig von der Natur seiner Umgebung. Da er nach dem oben Geschlossenen auch unabhängig von der stofflichen Natur des Arbeitsmolecüls selber ist, bleibt er also lediglich Temperaturfunction.

§ 3. Wir wollen uns nun zunächst fragen, was der Thomseffect bedeutet. Ich nehme als feststehend an, dass in homogenen Körpern die Temperaturvertheilung die thermoelectrische Kraft nicht beeinflusst.<sup>1)</sup> Was heisst: ein Metall besitzt keinen Thomseffect?

1) Die Fälle, welche dem scheinbar widersprechen, sind auf Inhomogenitäten, Drucke, welche das Metall an einzelnen Stellen gleichsam in einen Krystall umgestalten, zurückzuführen, wie ich näher im Artikel „Thermoelectricität“ in Winkelmann's Handbuch ausgeführt habe und was mir nach einem Durchexperimentiren der betreffenden Erscheinungen unzweifelhaft erscheint.

Die Rechnung, welche sich leicht verallgemeinern liesse (vgl. § 5), wollen wir möglichst einfach halten. Ich denke mir in einen Stab drei gleich weit voneinander abstehende Querschnitte gelegt. Der erste habe die Temperatur  $T_1$ , der zweite  $T_2$ , der dritte  $T_3$ , welche nur wenig voneinander verschieden seien. Ein arbeitendes Molecül nehme bei  $T_1$  die Wärmemenge  $Q_1$  auf und gebe  $q_1$  bei  $T_2$  ab; ebenso werde von einem Molecül bei  $T_2$  aufgenommen  $Q_2$  und davon  $q_2$  bei  $T_3$  abgegeben. Dann ist:

$$(I) \quad \frac{Q_1 - q_1}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$(II) \quad \frac{Q_2 - q_2}{Q_2} = \frac{T_2 - T_3}{T_2}.$$

Den oben angenommenen Satz interpretire ich dahin, dass Nutzeffect und gewonnene Arbeit die gleichen seien, auch wenn man die Schicht  $T_2$  fehlen liesse und von  $T_1$  direct auf  $T_3$  überginge. Bei dem gleichen  $Q_1$  muss daher auch  $q_2$  das gleiche sein und ferner der absolute Arbeitsbetrag, wie er aus den Gleichungen (I) und (II) folgt, gleich  $Q_1 - q_2$ ; d. h.

$$Q_1 - q_1 + Q_2 - q_2 = Q_1 - q_2 \quad \text{oder} \quad -q_1 + Q_2 = 0.$$

Befänden sich zwischen den Querschnitten  $T_1$  und  $T_2$  im ganzen  $n_1$  arbeitende Molecüle, zwischen  $T_2$  und  $T_3$  dieselbe Zahl ( $n_2 = n_1$ ) arbeitende Molecüle, so würde daher an dem Querschnitt  $T_2$  keine Aenderung des Wärmeinhaltes auftreten. Dies wäre aber nicht mehr der Fall, wenn  $n_1 \leq n_2$  ist; an der Stelle  $T_2$  würden wir dann Thomsoneffect erhalten.

*Der Thomsoneffect beruht also darauf, dass die Zahl der arbeitsfähigen Molecüle sich mit der Temperatur ändert.*

§ 4. Der Peltier- und Thomsoneffect sind proportional der durchgegangenen Electricitätsmenge. Mit der entwickelten Anschauung lässt sich dies in zweierlei Weise in Einklang bringen: entweder, man nimmt an, dass die Arbeit, welche jedes der supponirten Theilchen liefert, der von ihm übertragenen Electricitätsmenge proportional ist; oder, man müsste sich vorstellen, dass der Strom selber die Zahl der activen Partikelchen bestimme. Die erste der bei der Stromleitung durch Electrolyte angenommenen Vorstellung analogere erscheint

die natürlichere; die letztere würde es als wahrscheinlich ergeben, dass der Peltiereffect mit wachsender Stromstärke einem Grenzwerthe zustrebt, wie es zwar thatsächlich, aber nur scheinbar — infolge der nicht mehr genügenden Wärmeableitung — stattfinden wird.

§ 5. Es sei nun ein Thermoelement gegeben, dessen Löthstellen die Temperaturen  $T_1$  und  $T_3$  besitzen. Nachdem die Electricitätsmenge 1 es durchflossen hat, werden in einem Metall die folgenden Wärmemengen entstanden sein.

Wenn  $N_1$  Uebertragungen zwischen  $T_1$  und  $T_2$ , und  $N_2$  Uebertragungen zwischen  $T_2$  und  $T_3$  stattfanden, so ist an den Querschnitt  $T_2$  abgegeben die Wärme  $N_1 q_1$ , weggeführt  $N_2 q_1$ , d. h. es bleibt daselbst die Wärmemenge  $(N_1 - N_2) q_1$ .

Wir setzen nun  $N = ni$ , wo  $i$  die Stromstärke bedeutet; wir wollen  $i = 1$  setzen und die Zeit aus der Betrachtung herauslassen. Allgemein ist dann an der Stelle von der absoluten Temperatur  $t$  die Thomson'sche Wärme:

$$\text{Thomson'sche Wärme} = q \frac{dn}{dt} dt, \text{ wo } q = \frac{Q_1}{T_1} t = \alpha t.$$

Die  $n$  entsprechende Grösse im zweiten Metall werde mit  $\nu$  bezeichnet.

Die beiden Hauptsätze geben dann:

$$(1) \quad \Pi_1 - \Pi_3 + \alpha \int_{T_1}^{T_3} t \frac{d(n - \nu)}{dt} dt + E = 0,$$

wenn  $E$  die electromotorische Kraft des Elementes bedeutet. Ferner:

$$(2) \quad \frac{\Pi_1}{T_1} - \frac{\Pi_3}{T_3} + \alpha \int_{T_1}^{T_3} \frac{d(n - \nu)}{dt} dt = 0.$$

Verfährt man ganz in der von Thomson angegebenen Weise, so wird (1) und (2) resp.

$$(1a) \quad \int_{T_1}^{T_3} \left( \frac{d\Pi}{dt} + \alpha t \frac{d(n - \nu)}{dt} \right) dt + E = 0$$



$$(2a) \quad \int_{T_1}^{T_2} \left( \frac{d}{dt} \frac{\Pi}{t} + \alpha \frac{d(n-v)}{dt} \right) dt = 0,$$

d. h.

$$\frac{d}{dt} \frac{\Pi}{t} + \alpha \frac{d(n-v)}{dt} = 0.$$

Differentiirt man aus und substituirt man in (1a), so folgt:

$$E = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Pi}{t} dt,$$

und daraus folgt:

$$\Pi = t \frac{dE}{dt}.$$

Nach unserer Annahme muss aber sein:

$$\Pi = (n-v)q = (n-v)\alpha t$$

oder

$$\frac{dE}{dt} = (n-v)\alpha.$$

Die Thomsonwärme ist nach (1):

$$\int_{T_1}^{T_2} \alpha t \frac{d(n-v)}{dt} dt = \int_{T_1}^{T_2} (\sigma_1 - \sigma_2) dt$$

in Thomson's Bezeichnung; d. h.

$$\sigma_1 - \sigma_2 = \alpha t \frac{d(n-v)}{dt} = t \frac{d^2 E}{dt^2}.$$

Es genügen also unsere Annahmen allen aus der Thermodynamik folgenden Schlüsse. Sie haben den Vortheil, dass sie unmittelbar anschaulich machen, warum man gerade diese Processe, obschon sie mit nicht reversibelen gemischt sind, herauschälen darf, um auf sie die zwei Hauptsätze anzuwenden.

§ 6. Wendet man die Betrachtungen auf Versuche an, wie sie im vorhergehenden Aufsatze von Hrn. Englisch beschrieben sind (verdünnte Amalgame gegen Quecksilber), so ergeben sich die folgenden Formulierungen.

Die Zahl  $n$  setze ich proportional der in der Volumeneinheit enthaltenen supponirten Arbeitselemente. In der Volumeneinheit Quecksilber seien  $a_1$  derartiger activer Molecüle, im Amalgam enthalte  $1 \text{ cm}^3 v_2 \text{ cm}^3$  Quecksilber und  $q \text{ cm}^3$

gelösten Metalles; in seiner Volumeneinheit seien  $b$  wirk-same Molecüle enthalten. Dann wäre, wenn der Index 1 sich auf das reine Quecksilber, 2 auf das im Amalgam enthaltene bezieht:

$$\begin{aligned} n_1 &= a_1 \\ n_2 &= a_2 v + b \varphi \\ n_1 - n_2 &= a_1 - a_2 v - b \varphi = d\eta/dt \\ &= a_1 - a_2 + (a_2 - b) \varphi. \end{aligned}$$

Für sehr geringe Concentrationen wird man  $a_1 = a_2$  an-nehmen dürfen und bekommt so:

$$n_1 - n_2 = (a_1 - b) \varphi.$$

Die geforderte lineare Abhängigkeit von der Concentration besteht nur in verhältnissmässig kleinen Gebieten. In diesen aber verhält es sich so, dass einfach die Differenz der das reine Quecksilber und das (verdünnte) Metall charakterisirenden Constanten eingeht.

Dass gleiche, aber kleine Volumina eines dritten, wenn auch sonst stark wirkenden Metalles, wenn sie zum Queck-silber sowohl als zum Amalgam zugesetzt werden, das thermo-electrische Verhalten nicht ändern, ist damit in gutem Einklang.

Für grössere Concentrationen wird man natürlich  $a_2$  und  $b$  als Functionen der Concentrationen aufzufassen haben.

§ 7. Die entwickelten Vorstellungen supponiren, dass auch in gleich temperirten Metallen bei Stromdurchgang Wärme-übertragungen stattfinden, welche aber dann nicht in Erscheinung treten. Sie führen somit auf die von F. Kohlrausch aus-gesprochene Hypothese und zwar gerade in der durch spätere Discussionen herausgehobenen Form <sup>1)</sup>, dass der Wärme-transport des Stromes bei constanter Temperatur mit der Circulation erhitzten Dampfes zu vergleichen sei. Auch die thermomagnetischen Erscheinungen führen zu dem nicht zu umgehenden Schlusse, dass im Magnetfelde Bedingungen her-stellbar sind, wo eine in sich zurückkehrende Wärmebewegung auf einer Isothermen stattfinden muss. <sup>2)</sup> Den hier angenommenen Molecularmaschinen kann dieser Antheil zugelegt werden.

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 23. p. 479. 1884.

2) Ettingshausen u. Nernst, Wied. Ann. 33. p. 483. 1888.

Nimmt man neben den activen Theilchen noch „passive“ an, welche die Electricität in anderer Weise übertragen, so ergeben sich leicht Formulierungen für die galvanische Leitungsfähigkeit von Metallen und Gemischen derselben, welche zeigen, dass das thermoelectrische Verhalten mitbestimmend ist für die Leitungsfähigkeit, wie Andeutungen dafür in Beobachtungen vorliegen, auf die schon öfter hingewiesen worden ist. Doch haben die Relationen, die ich deshalb unterdrücke, wie mir scheint, erst dann Aussicht auf eine experimentelle Prüfung, wenn sich aus systematischen Beobachtungen ergeben sollte, dass man noch weitere vereinfachende Annahmen einführen darf.

§ 8. Wenn die Ausgangsbetrachtungen dazu führten, als die Erreger des Thermostromes Gebilde anzunehmen, welche jedes individuellen Charakters entbehren, so führt dies zu einer weiteren Vermuthung. Jedes einzelne liefert Energie nur nach Maassgabe der von ihm transportirten Electricitätsmenge und seiner Temperatur. Ein Thermoelement, welches eine ihm zugeführte Wärmemenge allmählich aufarbeitet, gleicht einer Gasmasse, deren Temperatur, ohne Volumenänderung, über die der Umgebung erhöht wurde und welcher man dann gestattet, sich unter Arbeitsleistung auszudehnen. Im letzteren Falle hängt die Arbeitsleistung ab von demjenigen Theil der Energie, welcher als translatorische im Gase enthalten ist, wie ja thatsächlich sie allein eine orientirte Energie repräsentirt. Ich möchte daraus die Vermuthung schöpfen, dass auch die thermoelectrische Constante eines Metalles proportional sei der fortschreitenden Energie. Von einer solchen lässt sich in flüssigen Amalgamen reden; sie müsste in ihnen die Wärmeleitungsfähigkeit bestimmen. Was ihr in festen Körpern entspricht, scheint vorläufig unnöthig zu discutiren. Die Thatsache aber, dass in flüssigen Metallen die thermoelectrische Kraft eine andere Temperaturfunction ist, als in festen<sup>1)</sup>, während beide ziemlich stetig ineinander übergehen, ist mit der Annahme gut verträglich.

Tübingen, Physikal. Institut, Juni 1893.

---

1) Vgl. den vorstehenden Aufsatz von Hrn. Englisch.

5. *Ueber die Dichtigkeit verdünnter wässeriger Lösungen; von F. Kohlrausch und W. Hallwachs.*

(Aus den Nachr. d. Kgl. Gesellsch. der Wissensch. zu Göttingen; mitgetheilt von den Hrn. Verf.)

Die früher übliche Annahme, dass die Eigenschaften einer Flüssigkeit sich durch die Auflösung des Körpers in erster Annäherung proportional der gelösten Menge ändern, hat für das Wasser, seit dem ersten bei der Electrolyse erlittenen Stosse, schon an mehreren Punkten weichen müssen. Die erste kleine Menge gelöster Substanz ändert oft erheblich stärker, als eine spätere gleich grosse Menge.

Dass man eine der nächstliegenden Eigenschaften, die Dichtigkeit, nicht bereits in dieser Beziehung untersucht hat, würde verwunderlich sein, wenn hier nicht experimentelle Schwierigkeiten vorlägen. Vermuthet man nämlich das interessante Gebiet da, wo die Electricitätsleitung Unerwartetes ergeben hatte, so kommt man zu Concentrationen von der Ordnung 0,01 normal oder 0,1 Proc., wo das specifische Gewicht mit 1,000 beginnt, und man hat zu erwarten, dass die Bestimmung dieser Grösse bis auf eine Genauigkeit von etwa 1 Milliontel getrieben werden muss, um die Verhältnisse in befriedigender Weise kennen zu lernen.

Von einer solchen Genauigkeit aber sind die bisherigen Dichtigkeitsbestimmungen weit entfernt. Auch nur die fünfte Decimale noch zu verbürgen, ist gar nicht leicht.

Immerhin stellte sich bei Versuchen, welche schon vor mehreren Jahren von den Hrn. Buckingham und Maurer in Strassburg an sehr verdünnter Schwefelsäure ausgeführt wurden, unzweideutig ein von der Proportionalität erheblich abweichender Gang der Dichtigkeitsänderung heraus. Wir haben dann das Verfahren soweit ausgebildet, dass wir die sechste Decimale einigermaassen sicher zu bestimmen lernten und also das obige Ziel erreichten.

Die gewöhnliche archimedische Methode der Verdrängung erscheint hier als die geeignetste. Man kann bei ihr nämlich erstens die Lösungen vom Wasser aus rasch und einfach durch Zusatz von concentrirterer Lösung herstellen und kann zweitens die Forderung erfüllen — ohne welche die Wägungsgenauigkeit auf  $1/10^6$  illusorisch sein würde —, dass die Temperaturen auf weniger als  $0,01^\circ$  bekannt sind.

Schwierigkeit bietet aber die Capillarität an dem Aufhängefaden des untergetauchten Körpers. Ein Draht, selbst von nur  $1/20$  mm Durchmesser, kann, wegen des sehr unsicheren Benetzungszustandes der Metalle durch Wasser, Schwankungen von 1 mg veranlassen. Mit Wollastondraht zu arbeiten, missglückte wegen der Zerbrechlichkeit. Es zeigte sich aber, dass ein gereinigter, feiner Coconfaden, welchen man nicht trocken werden lässt, den Ansprüchen an die Constanz der Benetzung genügte.

#### Verfahren.

An einer Waagschale hing in einem etwa  $2\frac{1}{2}$  l fassenden Becherglase ein Glaskörper von etwa 130 ccm und 134 g mittels eines Drahtes, der durch eine Bohrung im Boden des Waagekastens hindurchtrat; zwischen Draht und Glaskörper war der Cocon eingeschoben. Der Glaskörper wurde während des Zubringens von Lösung und während des Umrührens durch Glasringe gehalten und dann vorsichtig losgelassen. Der Rührer war ein grosser Ring, zuerst aus Glimmer mit Wachs und Kolophonium bezogen, später aus Platin.

Die Lösungen wurden mit geeigneten Pipetten durch Zusatz concentrirter Lösung zu etwa 2 l Wasser hergestellt. Das letztere hatte man vorher ziemlich luftfrei gemacht, weil die Einbringung von Salzen sonst die Abscheidung von Luftblasen bewirken kann.

Da das Gewicht des Glaskörpers durch den Auftrieb im Wasser bis auf etwa 4 g compensirt wurde, so konnte man mit dieser Vorrichtung nur etwa bis zu Dichtigkeiten von 1,03 beobachten; für grössere genügte dann die gewöhnliche Form des Verfahrens.

Man beobachtete die Waage im schwingenden Zustande mit dem Fernrohr. Wenn man sorgfältig darauf achtete, dass

kein Stäubchen oder Fäserchen an der Durchtrittsstelle des Cocons durch die Oberfläche haftete, so verliefen die Schwingungen regelmässig und stimmten mehrere Beobachtungen bis auf höchstens 0,2 mg; sie leisteten also die oben gewünschte Genauigkeit.

Grössere Schwankungen der Temperatur, z. B. bei manchen Körpern durch die Verdünnung selbst bewirkt, wurden mit der Flamme oder mit Eis beseitigt; die übrig bleibenden Differenzen von wenigen Hunderteln glich man durch Rechnung aus, indem man die Ausdehnung von ein oder zwei Lösungen an der Waage selbst bestimmte und hieraus und aus der bekannten Ausdehnung des Wassers, sowie auch mit Zuziehung Gerlach'scher Beobachtungen, die Zahlen für die einzelnen Lösungen interpolirte. Die Ausdehnung des Glaskörpers selbst war genau bestimmt worden.

Das in  $\frac{1}{100}$  getheilte Thermometer wurde vor jeder Ablesung geklopft.

#### Ergebnisse.

Als erste Objecte der Untersuchung haben wir einige Körper herausgesucht, die im electrischen Leitvermögen<sup>1)</sup> und der Lichtbrechung<sup>2)</sup> ihrer verdünnten Lösungen einen recht mannichfaltigen Gang zeigen.

Die Concentrationen lagen so nahe bei 0,0025 0,005 0,01 0,02 0,05 0,1 0,2 0,5 g-Aequ./liter, dass man auf genau diese Gehalte ohne Fehler rechnen konnte. Die Tabelle gibt unter

$$1000 \frac{s-1}{m}$$

den mit 1000 multiplicirten *Ueberschuss der Dichtigkeit über diejenige des Wassers, im Verhältniss zu der Concentration  $m$  der Lösung*. Als Dichtigkeit Eins gilt diejenige des Wassers von gleicher Temperatur. Die  $m$  sind, wie gebräuchlich, in g-Aequiv./liter ausgedrückt.<sup>3)</sup>

1) Kohlrausch, Gött. Nachr. 1885. p. 72. Wied. Ann. **26**. p. 161. 1885.

2) Hallwachs, l. c. 1892. p. 302. Wied. Ann. **47**. p. 380. 1892.

3) Da die kleinsten spec. Gewichte bis zu etwa 1,00010 (bei der Essigsäure bis 1,00005) abwärts gingen, so können die Werthe  $(s-1)/m$  für die geringsten Concentrationen nur etwa auf  $\frac{1}{100}$  ihrer Grösse verbürgt werden. Einige geklammerte Werthe sind graphisch interpolirt.



e  
l  
e  
r  
-  
r  
n  
n  
5.  
2.  
er  
n  
r-  
t.



Unter  $v = 1/m$  steht die „Verdünnung“ des gelösten Körpers, d. h. die Anzahl Liter der Lösung, welche 1 g-Aequ. gelöst enthalten (s. Tab. I).

An die verdünnten Lösungen sind solche thunlichst bis zur Sättigung nach Tabellen von Gerlach, Marignac, Oudemans, F. Kohlrausch angeschlossen worden. Unsere Originallösung (meist  $m = 5$ ), welche verdünnt wurde, ist diesen Tabellen angepasst worden.

Alle diese molecularen Ueberschüsse der Dichtigkeit sinken, wie man für die stärkeren Lösungen schon lange weiss, mit zunehmendem Gehalt der Lösung.<sup>1)</sup> In dem bisher so gut wie unbekannten ersten Gebiet bis  $m = 0,5$  herrscht nun in der Abnahme, nach Grösse und Form, eine grosse Verschiedenheit. Stellt man z. B. die Abnahme von  $(s - 1)/m$  von  $m = 0,005$  bis 0,5, in Theilen des Anfangswerthes ausgedrückt, zusammen, so findet sich dieselbe etwa: für Zucker 1 Proc., Salzsäure 2 Proc., Chlornatrium  $2\frac{1}{2}$  Proc., Natriumcarbonat  $3\frac{1}{2}$  Proc., Essigsäure 5 Proc. (?), Magnesium- und Zinksulfat 6 Proc., Weinsäure 8 Proc., Monochloressigsäure 11 Proc., Phosphorsäure 13 Proc., Schwefelsäure 20 Proc.

Der ganze Gang wird am besten durch Curven übersehen. In Fig. 1 ist  $1000(s - 1)/m$  einfach zu dem Gehalte oder der räumlichen Concentration der gelösten Molecüle  $m$  als Abscisse bis  $m = 0,5$  gezeichnet. Man sieht hier die geringe Abnahme für Zucker, Salzsäure, Natriumchlorid und Carbonat ziemlich gleichmässig verlaufen. Die übrigen  $(s - 1)/m$  fallen sämmtlich in anfangs stärker, später schwächer gekrümmten Curven verzögert ab: bei der Weinsäure liegt der starke Abfall in dem allerersten Gebiet bis etwa  $m = 0,05$ ; bei der Monochloressigsäure reicht er bis 0,1, bei Schwefelsäure bis 0,3. Bei den Sulfaten von Magnesium und Zink ist der Abfall ebenfalls

— Zweierthige Salze oder Säuren sind mit halbem Molecül eingesetzt; die Phosphorsäure mit ganzem. — Der Factor 1000 lässt die Zahlen so erscheinen, wie wenn man die Gehalte  $m$  in g-Aequ./cem ausgedrückt und einfach  $(s - 1)/m$  geschrieben hätte.

1) Die anfänglichen kleinen Zunahmen bis etwa  $m = 0,02$ , die man für HCl, NaCl,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  findet, sind nicht sicher genug constatirt, um sie zu betonen, denn sie fallen nach p. 120 in die Fehlergrenzen.



erheblich verzögert, aber bei weitem weniger ungleichmässig, als bei Schwefelsäure selbst.

In Fig. 2 ist die *lineare* Concentration der gelösten Moleküle  $m\%$  als Abscisse gewählt, wodurch man die starken Lösungen mit anreihen kann. Zugleich erscheinen in dieser Darstellung die Anfänge der Curven so wenig gekrümmt, dass man wohl berechtigt ist, den Verlauf nach Augenmaass bis zum Nullpunkt rückwärts zu verlängern, um, wenn auch theilweise nur genähert, die Grenzwerte für den allerersten Zusatz zum Wasser zu erhalten. Man bekommt dann für

	Zucker	NaCl	$\frac{1}{2}$ Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$\frac{1}{2}$ MgSO <sub>4</sub>	$\frac{1}{2}$ ZnSO <sub>4</sub>
1000(s - 1)/m =	134	42	56	66	90
	HCl	$\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$\frac{1}{2}$ C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ClO <sub>2</sub>
	18,5	46	66	42	45.

#### Molecularvolumen $\varphi$ des Körpers in Lösung.

So nennt man das von einem Gramm-Molekül in der Lösung eingenommene Volumen, unter der Fiction, dass der von dem lösenden Wasser eingenommene Raum ungeändert bleibe. Das Molecularvolumen  $\varphi$  wächst mit steigender Concentration. Man erhält dasselbe in ccm, wenn  $A$  das Gramm-Moleculargewicht des Körpers,  $Q$  die Dichtigkeit des Wassers bei der Lösungstemperatur ist, als<sup>1)</sup>

$$\varphi = \frac{A}{Q} - 1000 \frac{s-1}{m}.$$

1) Die Volumenvermehrung  $\Delta V$ , welche 1 l. Wasser erfährt, wenn man dasselbe durch Auflösung von wasserfreier Substanz in eine Lösung von der Concentration  $m$  g-Mol./liter verwandelt, beträgt in ebem

$$\Delta V = \frac{m\varphi}{1 - 0,001 m\varphi} \text{ oder } \frac{\varphi}{v - 0,001 \varphi};$$

für schwächere Lösungen

$$\Delta V = m\varphi + \frac{1}{1000} (m\varphi)^2,$$

oder für sehr verdünnte =  $m\varphi$  oder  $\varphi/v$ . — Wenn man  $m$  g-Moleküle zu 1 l. Wasser setzt, so bedeutet  $m\varphi$  die Zunahme des Volumens hierdurch.  $\varphi$  ist aus der Tabelle aber dann nicht zu  $m$ , sondern zu

$$m \left( 1 + \frac{m\varphi}{1000} \right)$$

als Argument zu entnehmen, wobei das  $\varphi$ , welches in dem Correctionsgliede vorkommt, hinreichend genau zu  $m$  genommen wird.

Tabelle II.

Volumen  $\varphi$  eines Gramm-Molecöls des gelösten Körpers in Kubikcentimetern.

$m$	Zucker	NaCl	$\frac{1}{2}$ Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$\frac{1}{2}$ MgSO <sub>4</sub>	$\frac{1}{2}$ ZnSO <sub>4</sub>	HCl	$\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$\frac{1}{2}$ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ClO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>
0	209	16,5	-3	-6	-9	18	3	32	33	50	—
0,00125	208,7	—	—	—	-6,2	—	—	—	—	—	—
0,0025	208,7	—	-3,2	-3,6	-6,0	—	7,3	37,3	37,9	55,3	—
0,005	209,4	16,4	-3,2	-3,4	-5,0	17,9	8,0	38,4	38,4	56,2	50,7
0,01	209,5	16,2	-3,4	-2,9	-4,6	17,8	9,3	39,8	39,3	57,2	50,9
0,02	209,5	16,3	-3,4	-2,7	(-4,0)	17,7	10,9	41,1	40,0	58,2	51,0
0,05	209,7	16,4	-3,1	-1,7	(-3,3)	17,8	12,8	42,8	40,5	59,0	51,0
0,1	209,8	16,6	-2,8	-1,2	-2,6	17,9	14,1	44,0	40,8	59,5	51,1
0,2	210,0	16,9	-2,2	-0,5	-1,9	18,1	15,1	45,0	41,0	59,8	51,2
0,5	210,7	17,4	-1,4	+0,6	-0,4	18,3	16,3	46,0	41,3	60,4	51,3
1	211,5	18,0	+0,1	+1,7	+0,9	18,6	16,9	46,6	41,6	(61,0)	51,3
2	213,6	19,0	+2,2	+3,3	+2,4	19,1	17,5	47,2	41,8	(61,6)	51,5
3	215,9	19,8	+3,8	+4,4	+3,7	19,3	17,8	47,7	42,1	(62,1)	51,7
5	—	20,9	—	+6,6	+5,8	19,7	18,5	48,3	42,6	62,5	52,2
10	—	—	—	—	—	20,5	20,0	50,1	43,6	63,9	53,5
15	—	—	—	—	—	—	21,1	51,6	—	—	55,2
20	—	—	—	—	—	—	21,9	—	—	—	—
30	—	—	—	—	—	—	23,4	—	—	—	—
$\Phi =$	215	27	21	23	23	42?	27	52	43	?	57

Die ersten zu  $m = 0$  geschriebenen  $\varphi$  sind aus den für die alleräusserste Verdünnung extrapolirten Werthen der p. 123 berechnet.

Unter jeder Reihe findet sich noch das Volumen  $\Phi$  eines g-Molecöls, welches der gelöste Körper im wasserfreien Zustande einnimmt.

Dass der gelöste Körper „negative Volumina“ annehmen kann, ist für Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MgSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub> bereits durch die Untersuchungen und Zusammenstellungen von Gerlach, Kremers, Mc. Gregor, Traube bekannt. Man sieht aus der obigen Tabelle, wie die negativen Werthe nach grossen Verdünnungen noch wachsen. Selbstverständlich folgt daraus, dass die Annahme, das Wasservolumen bleibe ungeändert, eine der Wirklichkeit nicht entsprechende Fiction ist. Wenn man bei einer Lösung noch vom Volumen des Körpers und des Wassers getrennt reden will, so muss es im Falle einer beträchtlichen Volumenverminderung bei der Herstellung einer verdünnten Lö-



sung wesentlich das Volumen des Wassers sein, welches durch die Anwesenheit des gelösten Körpers vermindert wird.<sup>1)</sup>

Hervorzuheben ist noch, dass die Schwefelsäure in grosser Verdünnung sich dem Volumen Null nähert, d. h. dass die ersten, dem Wasser zugesetzten Mengen fast ohne Volumenvermehrung in das letztere eindringen.

Die Volumina in starker Lösung nähern sich dem Volumen  $\Phi$  im ungelösten Zustande, mit Ausnahme derjenigen Körper, welche mit Wasser krystallisiren.

Der Nichtelectrolyt Zucker hat in allen Concentrationen ein Volumen, welches nicht sehr von demjenigen des festen Zuckers abweicht.

#### Dichtigkeit und electrisches Leitvermögen verdünnter Lösungen.

In dem Gange beider Eigenschaften findet sich unzweideutig eine nahe Verwandtschaft. Denn sämtliche Curven (Fig. 1) für  $(s - 1)/m$ , welche anfangs stark abfallen, gehören Körpern an, deren moleculares Leitvermögen  $k/m$  mit steigender Concentration der Lösung ebenfalls zu Anfang stark abnimmt<sup>2)</sup> und zwar ungefähr in demselben Gebiet, in welchem auch die Dichtigkeit die Abnahme zeigt.

Im Gegensatz dazu stehen z. B. NaCl und HCl, in beiden Beziehungen sich wenig ändernd. Für  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  allerdings fällt das Leitvermögen nicht unbedeutend ab, der Ueberschuss der Dichtigkeit wenig.<sup>3)</sup>

Der Nichtelectrolyt Zucker hat von allen Körpern die constanteste Dichtigkeit in Lösung.

1) Unter der Annahme, dass der gelöste Körper sein Volumen nicht ändere, erhält man die durch die Lösung bewirkte Volumenverminderung des Liter Wassers an sich in cem als

$$m \frac{\Phi - \varphi}{1 - 0,001 m \varphi},$$

oder für starke Verdünnung  $m(\Phi - \varphi)$ .  $\Phi$  und  $\varphi$  sind aus Tab. II zu entnehmen. Auch diese Hypothese ist willkürlich, kann aber für verdünnte Lösungen eine Annäherung ergeben. Trennen kann man die beiden Volumenänderungen vorläufig nicht.

2) Kohlrausch, l. c.

3) Ein Irrthum dürfte nicht annehmbar sein. Es ist zur Ergänzung noch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zu untersuchen.

Essigsäure leitet in stärkerer Lösung bekanntlich sehr schlecht. Erst von etwa  $m = 0,01$  abwärts hebt ein relativ besseres Leitvermögen an. Nur unsere erste Zahl fällt in dieses Gebiet. Sie ist etwas grösser, als die darauf folgenden wenig veränderlichen Werthe; der Unterschied lässt sich aber nicht verbürgen.

Zum Schlusse sei noch besonders betont, dass es nicht nur mehrwerthige Körper, also solche, die ja ihre Constitution ändern können, sind, welche die anfängliche Erhöhung der Curven zeigen, sondern auch die Monochloressigsäure, nach Ostwald eins der seltenen Beispiele einbasischer Säuren, deren Leitvermögen oder, nach Arrhenius, Dissociation schon in etwas stärkerer Lösung sich erheblich ändert.

Auch mit der *Lichtbrechung* sehr verdünnter Lösungen, welche einer von uns kürzlich untersucht hat<sup>1)</sup>, zeigt die Dichtigkeit eine nahe Verwandtschaft.

Näher auf diese Zusammenhänge einzugehen, müssen wir uns vorbehalten.

Strassburg und Dresden, April 1893.

---

1) Hallwachs, Gött. Nachr. 1892. p. 302; Wied. Ann. 47. p. 380. 1892.

**6. Die Löslichkeit einiger schwer löslicher  
Körper im Wasser, beurtheilt aus der electricischen  
Leitungsfähigkeit der Lösungen; von  
F. Kohlrausch und F. Rose.**

(Aus den Sitzungsber. d. phys.-math. Kl. der Kgl. Akad. zu Berlin,  
mitgetheilt von den Hrn. Verf.)

Die Kenntniss der Löslichkeit ist bekanntlich und begreiflicherweise um so unsicherer, je geringer die Löslichkeit eines Körpers ist. Bei den im gewöhnlichen Sprachgebrauch unlöslich genannten Körpern schwanken die von verschiedenen Beobachtern gefundenen Zahlen um ihr Vielfaches. So werden die Wassermengen, welche zur Lösung der Einheit nothwendig sind, für Bariumsulfat von 50 000 bis 800 000, für Strontiumsulfat von 4000 bis 15 000, für Bariumcarbonat von 10 000 bis 40 000 angegeben. Die Wirkung des Wassers auf Chlorsilber wird sogar principiell verschieden beurtheilt. Wenn man nun auch, nach den aufgewandten Vorsichtsmaassregeln und nach der Erfahrung der Verfasser, manche von den Angaben den übrigen gegenüber zu bevorzugen geneigt sein wird, so bleibt doch oft eine Unsicherheit innerhalb weiter Grenzen.

Es braucht kaum gesagt zu werden, worin die Schwierigkeit der Untersuchung hier besteht, wenn es sich darum handelt, eine Lösung von einigen Milligrammen im Liter zu filtriren und einzudampfen und den Rückstand durch Wägung in einer grossen Schale zu bestimmen. Ausserdem muss die gleiche Operation mit dem Wasser selbst vorhergegangen sein. Freilich übersteigt ein grosser Theil der obigen Unterschiede auch das Maass des hier zu erwartenden Fehlers.

Weitere Fehlerquellen sind also unstreitig vorhanden. Sie werden sich zusammensetzen aus Unreinheit des Materials und des Wassers, welche letztere die Löslichkeit selbst beeinflussen kann, sowie aus Anwendung von unzuverlässigen Gefässen. Dann kommt die Schwierigkeit, zu beurtheilen, wann die Lösung gesättigt ist. Man kann den Process während seines Verlaufes nicht verfolgen, man muss also an-

nehmen, dass nach einer gewissen Zeit Sättigung eingetreten ist. Oder man geht von Uebersättigungszuständen auf die Sättigung zurück. Es gibt Körper, welche Uebersättigung in Lösung trotz der Anwesenheit grosser Mengen fester Substanz sehr hartnäckig festhalten.

Eine andere Ursache von Schwankungen kann bekanntlich bei manchen Körpern auch darin bestehen, dass verschiedene Krystallformen, insbesondere auch verschiedene Gehalte an Krystallwasser, vorliegen können, von denen der Gleichgewichtszustand an der Oberfläche, d. h. die Sättigung abhängt. Doch dürfte für die schwer löslichen Körper dieser Einfluss nicht so erheblich sein.

Bei dieser Sachlage haben wir für nicht überflüssig gehalten, schwer lösliche Substanzen neu zu untersuchen, wobei wir den Nebengedanken nicht verschweigen wollen, dass eine genauere Kenntniss des Sättigungsgleichgewichtes schwacher Lösungen Gesetzmässigkeiten ergeben könne, nach denen man an starken Lösungen so oft vergeblich gesucht hat. Denn offenbar ist ein Zustand, bei welchem der feste Körper mit einer Flüssigkeit in Berührung steht, die sich von dem Lösungsmittel wenig unterscheidet, einfacher und für die Erkennung von Gesetzen geeigneter, als derjenige, bei welchem die lösenden Flüssigkeiten durch die erfolgte Aufnahme einer grossen Menge des Körpers doch wesentlich verschieden sind.

Als feinste Methode, die im Wasser gelöste kleine Menge zu bestimmen, ist für Electrolyte zweifellos die Bestimmung des electrischen Leitungsvermögens der Lösung anzusehen.

Nimmt man zunächst an, der Factor, mit welchem das Leitungsvermögen zu multipliciren ist, um den Gehalt zu bestimmen, sei bekannt: dann bietet das Verfahren folgende Vortheile.

Der Zustand der Lösung ist jederzeit in einigen Secunden festzustellen. Man kann dem Process der Auflösung also stetig folgen und sich leicht überzeugen, wann der Zustand stationär geworden ist. Nach der Herstellung dieses Zustandes wird keine zeitraubende Untersuchung und keine Operation, wie Eindampfen etc., verlangt, die mit Verunreinigung verbunden sein kann, oder die Wägung kleiner Mengen in grossen Schalen.

Die Lösung braucht von dem Ueberschusse an Lösungsmaterial nicht getrennt zu werden. Man braucht nicht abzufiltriren. Der Körper darf also eben deswegen in beliebig fein vertheiltem Zustande angewandt werden, was besonders vortheilhaft ist. Und zwar darf in der Lösung eine so grosse Menge des Pulvers suspendirt sein, dass erstere vollkommen milchig erscheint, ohne dass das gefundene Leitvermögen dadurch merklich geändert wird.

Der fein vertheilte Zustand erleichtert auch das Auswaschen, auf welches gerade bei schwer löslichen Körpern grosse Sorgfalt zu verwenden ist.

Ferner genügen kleine Mengen. 0,02 mg Bariumsulfat in 10 ccm werden mit derselben Genauigkeit ermittelt, wie 2 mg im Liter. Auch dies trägt wesentlich dazu bei, reine Substanz beschaffen zu können. Denn man ist dabei doch auf Auswaschen mit wiederholtem Absitzenlassen und Abgiessen angewiesen, was bei grossen Mengen sehr langwierig ist. Auch auf die Reinheit der ausreichenden kleinen Mengen von Wasser kann man leichter die nöthige Sorgfalt verwenden, worauf viel ankommt.

Dann ist man noch in kurzer Zeit mit der ganzen Arbeit fertig. Für das eben genannte Beispiel genügen 10 Minuten nach Aufgiessen des Wassers. Die Raschheit des Verfahrens fördert nicht nur die Arbeit, sondern sie vermeidet vor allem Verunreinigungen, z. B. durch die Gefässwände.

Es wird weiter ermöglicht, die Sättigung einfach bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen, besonders in höheren, in denen das Gleichgewicht sich rasch herstellt. Dabei ist es im allgemeinen kaum erforderlich, Bäder für constante Temperatur zu gebrauchen (die wegen des nothwendigen Schüttelns auch leicht eine Quelle der Verunreinigung werden), sondern man kommt mit Erwärmung durch die Hand oder eine kleine Flamme aus.

Besonders hervorgehoben sei schliesslich, dass die Lösung sich, mit Ausnahme des Augenblicks, in welchem frisches Wasser aufgegossen wird, immer im geschlossenen Gefäss befinden kann. Das ist besonders schätzenswerth bei Körpern, deren Lösung, wie bei den Carbonaten, von der Mitwirkung der Atmosphäre beeinflusst wird.

Von der Electricitätsleitung der Lösung kann man einen Schluss auf die gelöste Menge bei den meisten Körpern genähert sofort machen, da das Leitvermögen verdünnter Lösungen einfachen bekannten Gesetzen genähert folgt. Genauere Zahlen verlangen theilweise noch neue Untersuchungen, welche künftig ausgeführt werden sollen.

Das *Verfahren* ergibt sich grossentheils bereits aus den vorigen Bemerkungen. Das Pulver als Niederschlag oder zerriebenes Mineral wurde zunächst in Flaschen ausgewässert und dann in geeigneter Menge in ein Fläschchen mit eingeschlifftem Thermometer und Platinelectroden gebracht. Das aufgegossene Wasser, dessen eigenes Leitungsvermögen sorgfältig bestimmt worden war, erneuerte man, bis wiederholt derselbe Endwerth des Leitungsvermögens der Lösung entstand. Die meisten Pulver waren so fein, dass die Flüssigkeit längere Zeit nach dem Aufschütteln trüb blieb.<sup>1)</sup>

*Alle Leitvermögen sind auf  $Hg = 10^{10}$  bezogen.*

Im allgemeinen wurde der stationäre Endwerth des Leitvermögens durch einiges Aufschütteln rasch erzielt und man konnte über seine Grösse nicht im Zweifel sein.

Einige Körper freilich, z. B. Flussspath, leichter lösliche, z. B. Strontiumsulfat, offenbar auch deswegen, weil das Auswaschen die feinsten Theile des Pulvers stark vermindert hatten, gebrauchten längere Zeit. Die Endwerthe enthalten dann eine kleine Unsicherheit. Besonders lange Zeit erforderte die „lösliche Kieselsäure“. In einem Schüttelapparat behandelt lieferte sie aber nach mehreren Stunden ziemlich constante und in mehreren Aufgüssen ungefähr übereinstimmende Werthe.

Bei den Carbonaten musste natürlich die atmosphärische Kohlensäure sorgfältig entfernt gehalten werden. Ohne jedes sichere Resultat blieb aber Magnesiumcarbonat, welches sich überhaupt langsam löste und bei jedem neuen Wasseraufguss kleinere Zahlen (von 550 bis 110) ergab, bis schliesslich nur

1) Die Silber- und Quecksilberverbindungen wurden unter Ausschluss von Tageslicht untersucht. Andernfalls erhielt Wasser über  $AgCl$  mit der Zeit ein sehr erhebliches Leitvermögen.

noch wenig Substanz übrig war. *Magnesia alba* dagegen gab ziemlich constante Werthe.

Ferner sind die Zahlen für Kupfer-Jodür und -Rhodanür zweifelhaft, denn bei langer Behandlung mit Wasser gingen die Leitvermögen immer weiter hinauf.

Das lösende Wasser hat eigenes Leitvermögen (1 bis 2 bei uns). Es gibt, um dasselbe zu eliminiren, kein anderes Verfahren, als es von dem Leitvermögen der Lösungen abzuziehen, was unten schon geschehen ist. Bei neutralen Salzen controllirt das Verfahren sich durch die Uebereinstimmung der so mit verschiedenem Wasser erhaltenen Werthe als unbedenklich. Bei nicht neutral reagirenden Körpern bleibt eine Unsicherheit, welche um so grösser wird, je geringer die Löslichkeit ist.

Die Temperatur wurde in der Regel etwa zwischen 0 und 30 bis 40° variirt; theilweise mit Benutzung von Bädern, wenn thunlich aber ohne solche. Die neue Sättigung nach der Temperatursteigerung tritt durch Schütteln meist binnen kurzer Zeit ein. Dagegen zeigten einige Körper, z. B. die Oxalate, bei dem Abkühlen, trotz der Anwesenheit grosser Mengen fein vertheilter Substanz, eine grosse Hartnäckigkeit in dem Festhalten von Uebersättigungszuständen.

Ueber die Güte der Glasgefässe waren besondere Untersuchungen angestellt worden. In niederer oder in Zimmertemperatur hielt Wasser oder eine gesättigte Lösung sich Stunden, auch wohl Tage lang in denselben ohne merkliche Aenderung. In höheren Temperaturen dagegen wurde die Löslichkeit des Glases merklich. Um diese Aenderungen zu eliminiren, beobachtete man von Zeit zu Zeit wieder in der Ausgangstemperatur und brachte den erfolgten Zuwachs des Leitvermögens als zum Wasser gehörig in Rechnung. Entstellende Fehler können durch dieses Verfahren nicht entstanden sein.

Meist wurden mehrere Reihen beobachtet und durch graphische Darstellung zu Mittelwerthen vereinigt. Wir werden die Leitvermögen für die äquidistanten Temperaturen 2, 10, 18, 26, 34° mittheilen. Da für 18° immer eine grössere Anzahl von Bestimmungen gemacht worden war, so sind die Temperaturreihen dem Mittelwerthe von  $k_{18}$  durch einen Proportionalitätsfactor angepasst worden.



Die so entstandenen Werthe finden sich in Tabelle I. Eine Klammer bezeichnet Interpolation aus weiter abliegenden Beobachtungen.

Zwei Beobachtungssätze an sehr schwer löslichen Körpern mögen das Verfahren erläutern:

*Bariumsulfat.* Das aufgegegossene Wasser hatte das Leitungsvermögen bei  $18^\circ$   $l_{18} = 1,04$ .

Temperatur	$t = 17,1^\circ$	$3,5^\circ$	$17,8^\circ$	$33,4^\circ$	$17,4^\circ$
Leitvermögen $K_t$	$= 3,41$	$1,99$	$3,46$	$5,8$	$3,57$
Also bei $18^\circ$ $K_{18}$	$= 3,52$		$3,49$		$3,65$

Hiernach wird das Leitvermögen des Wassers gesetzt:

bei $18^\circ$ $l_{18}$	$= 1,04$	$1,64$	$1,04$	$(1,13)$	$1,19$
und bei $t^\circ$ $l_t$	$= 1,02$	$0,69$	$1,03$	$1,57$	$1,17$

Bleibt also für den gelösten Körper:

$K_t - l_t = k_t$	$= 2,39$	$1,30$	$2,43$	$4,23$	$2,40$
-------------------	----------	--------	--------	--------	--------

*Chlorsilber* mit Wasser von  $l_{18} = 1,10$ .

Nach 2 Min.	19 Min.	35 Min.	folg. Tag						
$t = 17,5^\circ$	$17,5^\circ$	$17,4^\circ$	$1,5^\circ$	$17,5^\circ$	$10,9^\circ$	$17,6^\circ$	$33,6^\circ$	$17,2^\circ$	
$K_t = 2,10$	$2,17$	$2,19$	$1,06$	$2,25$	$1,78$	$2,41$	$4,85$	$2,43$	
$K_{18} = (2,16)$	$(2,23)$	$2,26$		$2,31$		$2,45$		$2,53$	
$l_{18} = 1,10$	$1,10$	$1,10$	$(1,12)$	$1,15$	$(1,28)$	$1,29$	$(1,36)$	$1,37$	
$l_t = 1,09$	$1,09$	$1,08$	$0,71$	$1,13$	$1,07$	$1,28$	$1,90$	$1,35$	
$k_t = (1,02)$	$(1,09)$	$1,11$	$0,35$	$1,12$	$0,71$	$1,13$	$2,95$	$1,08$	

Schwerspath erscheint nach Tab. I um 16 Proc. löslicher, als gefälltes  $\text{BaSO}_4$ , Arragonit um etwa 15 Proc. löslicher, als Kalkspath oder gefälltes  $\text{CaCO}_3$ . Beides ist wohl möglich.

Was die Temperatur betrifft, so steigen die Leitvermögen unserer gesättigten Lösungen beschleunigt mit derselben an. Sie lassen sich als Function der Temperatur recht gut durch einen quadratischen Interpolationsausdruck darstellen, für welchen, weil  $18^\circ$  als Ausgangspunkt für die Beobachtungen gedient hat, diese Temperatur in der Formel ebenfalls als Ausgang dienen soll. Man setzt also (vgl.  $\mathfrak{A}$  und  $\mathfrak{B}$  in Tabelle II)

$$k_t = k_{18} [1 + \mathfrak{A}(t-18) + \mathfrak{B}(t-18)^2].$$

Nur für Gyps verwandelt sich die anfängliche Beschleunigung mit der Temperatur nachher in eine Verzögerung; im Zusammenhang mit der bekannten Eigenschaft des Gypses, ein Maximum der Löslichkeit zwischen  $30$  und  $40^\circ$  zu haben. Die

Curve hat einen Wendepunkt; derselbe liegt nicht weit von  $18^{\circ}$  und man kann zwischen  $2^{\circ}$  und  $34^{\circ}$  für Gyps nahe setzen

$$k_t = k_{18} [1 + \mathfrak{M}(t-18) - \mathfrak{C}(t-18)^2],$$

wo  $\mathfrak{M} = 0,026$ ,  $\mathfrak{C} = 0,000\,0065$  ist.

Tabelle I.

		Leitvermögen $k$ der gesättigten Lösung bei					
		$2^{\circ}$	$10^{\circ}$	$18^{\circ}$	$26^{\circ}$	$34^{\circ}$	$42^{\circ}$
Chlorsilber . . . . .	AgCl	0,39	0,62	1,17	2,04	3,19	4,9
Bromsilber . . . . .	AgBr	0,09	(0,14)	0,2	0,3	0,4	—
Jodsilber . . . . .	AgJ	—	—	0,06	—	—	—
Quecksilberchlorür . . . .	HgCl	0,59	(0,83)	1,33	(2,24)	3,5	5,4
Quecksilberjodid . . . . .	HgJ <sub>2</sub>	—	—	0,2	—	—	—
Kupferjodür . . . . .	CuJ	—	—	4?	—	—	—
Kupferrhodanür . . . . .	CuCSN	—	—	0,4?	—	—	—
Flussspath . . . . .	CaF <sub>2</sub>	20,5	27	35	44	54	65
Schwefelsaures Barium } .	BaSO <sub>4</sub> {	1,07	(1,55)	2,20	3,0	—	—
Schwerspath } .		1,27	(1,85)	2,55	3,4	4,5	—
Schwefelsaures Strontium .	SrSO <sub>4</sub>	76	95	116	139	162	—
Gyps . . . . .	CaSO <sub>4</sub> + aq	1081	1403	1770	2130	(2470)	—
Schwefelsaures Blei . . . .	PbSO <sub>4</sub>	16,8	(23)	30	38	46	—
Chromsaures Barium . . . .	BaCrO <sub>4</sub>	30	45	66	91	122	—
Chromsaures Strontium . . .	SrCrO <sub>4</sub>	24	(36)	51	(68)	90	—
Chromsaures Calcium . . . .	CaCrO <sub>4</sub>	4,5	6,7	9,2	12,3	16,3	—
Kohlensaures Barium . . . .	BaCO <sub>3</sub>	—	17	24	—	—	—
Kohlensaures Strontium . . .	SrCO <sub>3</sub>	7,7	(11)	15,0	(20)	26	—
Kohlensaures Calcium } .	CaCO <sub>3</sub> {	(16)	21	27	34	—	—
Malakspath } .		14,6	(20)	26	(32)	39	—
Tragonit } .		17,6	(23,5)	30,5	39	48	—
Kohlensaures Blei . . . . .	PbCO <sub>3</sub>	1,2	—	2,0	—	—	—
Chromsaures Silber . . . . .	Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	7,0	(11)	17,2	(26)	37	—
Chromsaures Barium . . . .	BaCrO <sub>4</sub>	1,2	(2,0)	3,0	4,2	—	—
Chromsaures Blei . . . . .	PbCrO <sub>4</sub>	—	—	0,1	—	—	—
Magnesiumhydrat . . . . .	MgO <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	—	71	83	—	—	—
Magnesia alba . MgO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + 4 MgCO <sub>3</sub>		—	—	200	—	—	—
Lösliche Kieselsäure . . . .	SiO <sub>2</sub>	—	—	0,2	—	—	—
Unlösliche Kieselsäure . . .	SiO <sub>2</sub> + aq	—	—	106	—	—	—

Es möge noch bemerkt werden, wenn es auch kaum unerwartet ist, dass die Ueberkältung einiger Lösungen bei dem Durchgange durch  $0^{\circ}$  nichts, was einen Sprung bedeutete, wahrnehmen liess.<sup>1)</sup>

Um vorläufig auch die in der gesättigten Lösung bei  $18^{\circ}$

1) Für Gyps bei  $-2^{\circ}$  wurde freilich ein um etwa 2 Proc. grösserer Werth beobachtet, als die Formel ergibt, allein bei der Willkürlichkeit der letzteren kann man vorläufig hieraus nichts schliessen.

gelösten Mengen wenigstens der Ordnungsgrösse nach anschaulich zu machen, dient folgendes. Für verdünnte *Salzlösungen* vom Gehalte  $m$  mg-Aequ./Liter ist das Leitvermögen  $k_{18} = C \cdot m$ , wo  $C$  um 100 herum liegt; in unseren Beispielen dürfte  $C$  sich zwischen 95 und 112 halten. Die Zahlen  $k_{18}/100$  geben also *beiläufig* die bei  $18^\circ$  in 1 Liter *gelösten mg-Aequivalente*; sie sind deswegen in Tabelle II aufgeführt. Der *Gehalt von 1 Liter bei  $18^\circ$*  ist also beiläufig  $A \cdot m = k_{18}/100 \cdot A$  mg, wenn  $A$  das Aequivalentgewicht der Verbindung bedeutet (für zweierthige Körper das halbe Moleculargewicht).

Bei der schon ziemlich starken Lösung von  $\text{CaSO}_4$  ist  $k/58$  statt  $k/100$  eingesetzt, was einen ziemlich richtigen Werth geben wird (und auch mit den Angaben über die Löslichkeit des Gypses nahe stimmt).

$\text{MgO}_2\text{H}_2$  endlich wird etwa den Divisor 200 statt 100 verlangen.

Ueber  $\text{SiO}_2$  ist nichts auszusagen.

Für sehr verdünnte Lösungen von Carbonaten entsteht durch den unberechenbaren Einfluss des Wassers auf das Leitvermögen eine Unsicherheit. Die Zahlen für  $\text{PbCO}_3$  können wohl um 30 Proc. falsch sein.

Auf folgendem Wege findet man ferner eine nahe richtige Anschauung über die *Abhängigkeit der gelösten Menge von der Sättigungstemperatur*.

In dem Coefficienten  $\mathfrak{A}$  steckt ausser der Aenderung der gelösten Menge durch die Temperatur noch die Zunahme der Leitungsfähigkeit an sich. Für verdünnte Salzlösungen ist die letztere als Function der Temperatur mit geringen Schwankungen dargestellt durch<sup>1)</sup>

$$k_t = k_{18} [1 + 0,023 (t - 18)].$$

Setzt man die Sättigungsmenge bei der Temperatur  $t$

$$p_t = p_{18} [1 + a (t - 18)],$$

so ist also  $a$ , der Temperaturcoefficient der Sättigung, d. h. der *relative Zuwachs der gelösten Menge auf  $1^\circ$ , um  $18^\circ$  herum nahe*

$$a = \mathfrak{A} - 0,023.$$

Auch dieser Werth ist deswegen in Tabelle II angegeben.

1) Kohlrausch, Wied. Ann. 26. p. 223. 1886.

Tabelle II.

		Aequ.- Ge- wicht	$k_{18}/100$	$A \cdot k_{18}/100$	Linearer	Quadrat.	An- genäh. Temp.- Coeff. d. Sättig. um 18°
	Angenährter		Sättigungsgehalt von		Temperatur-Coefficient		
	1 l bei 18° in		1 l bei 18° in		des Leitvermögens		
	gesättigter Lösung						
	mg-Aequ.	mg		$\eta$	$\theta$	$\alpha$	
Chlorsilber <sup>1)</sup> . . . . .	AgCl	143	0,0117	1,7	0,075	0,0021	0,052
Bromsilber . . . . .	AgBr	188	0,002	0,4	(0,046)	(0,0007)	(0,023)
Jodsilber . . . . .	AgJ	235	0,0006	0,1	—	—	—
Quecksilberchlorür . . . . .	HgCl	236	0,013	3,1	0,072	0,0025	0,049
Quecksilberjodid . . . . .	$\frac{1}{2}$ HgJ <sub>2</sub>	227	0,002	0,5	—	—	—
Kupferjodür . . . . .	CuJ	190	0,04?	8?	—	—	—
Kupferrhodanür . . . . .	CuSCN	121	0,004?	0,5?	—	—	—
Flusspath . . . . .	$\frac{1}{2}$ CaF <sub>2</sub>	39	0,35	14	0,030	0,00034	0,007
Schwefelsaures Barium <sup>1)</sup> } $\frac{1}{2}$ BaSO <sub>4</sub>		116	0,022	2,6	0,041	0,00055	0,018
Schwerspath } $\frac{1}{2}$ BaSO <sub>4</sub>			0,025	2,9	0,040	0,00054	0,017
Schwefelsaures Strontium . . . $\frac{1}{2}$ SrSO <sub>4</sub>		92	1,16	107	0,023	0,00009	0,000
Gyps <sup>1)</sup> . . . . . $\frac{1}{2}$ CaSO <sub>4</sub> (+ aq)		68	30,5 <sup>1)</sup>	2070	0,026	<sup>3)</sup>	0,003
Schwefelsaures Blei . . . . .	$\frac{1}{2}$ PbSO <sub>4</sub>	151	0,30	46	0,030	0,00013	0,007
Chromsaures Barium . . . . .	$\frac{1}{2}$ BaCrO <sub>4</sub>	112	0,66	74	0,044	0,0006	0,021
Chromsaures Strontium . . . . .	$\frac{1}{2}$ SrCrO <sub>4</sub>	88	0,51	45	0,041	0,0005	0,018
Chromsaures Calcium . . . . .	$\frac{1}{2}$ CaCrO <sub>4</sub>	64	0,092	5,9	0,039	0,0005	0,016
Kohlensaures Barium . . . . .	$\frac{1}{2}$ BaCO <sub>3</sub>	98	0,24	24	0,033 für 14° <sup>2)</sup>	—	0,013
Kohlensaures Strontium . . . . .	$\frac{1}{2}$ SrCO <sub>3</sub>	74	0,15	11	0,038	0,00046	0,015
Kohlensaures Calcium } $\frac{1}{2}$ CaCO <sub>3</sub>		50	0,26	13	0,031	0,00025	0,008
Arragonit } $\frac{1}{2}$ CaCO <sub>3</sub>			0,30	15	0,031	0,00030	0,008
Kohlensaures Blei . . . . .	$\frac{1}{2}$ PbCO <sub>3</sub>	133	(0,025)	(3)	0,026 für 10° <sup>2)</sup>	—	0,009
Chromsaures Silber . . . . .	$\frac{1}{2}$ Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	166	0,17	28	0,055	0,0011	0,032
Chromsaures Barium . . . . .	$\frac{1}{2}$ BaCrO <sub>4</sub>	126	0,030	3,8	0,046	0,0006	0,023
Chromsaures Blei . . . . .	$\frac{1}{2}$ PbCrO <sub>4</sub>	161	0,001	0,2	—	—	—
Magnesiumhydrat <sup>1)</sup> . . . . .	$\frac{1}{2}$ MgO <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	21	0,41 <sup>1)</sup>	9	0,018 für 14° <sup>2)</sup>	—	0,000
Lösliche Kieselsäure . . . . .	SiO <sub>2</sub> + aq	—	—	—	0,030	0,00025	—

Da die  $\alpha$  positiv sind, so wächst also für unsere Körper die Löslichkeit mit der Temperatur; allerdings sehr verschieden stark: bei weitem am stärksten für Chlorsilber und Quecksilberchlorür. Bei Strontiumsulfat ist die Löslichkeit von der Temperatur fast unabhängig.

Die Vergleichung mit den bis jetzt durch Eindampfen etc.

1) Bei Gyps  $k/58$  statt  $k/100$ ; das Aequ.-Gewicht bezieht sich auf wasserfreie Substanz. Bei MgO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>  $k/200$  statt  $k/100$ . Genaueres über AgCl und BaSO<sub>4</sub> s. f. S.

2) Bei BaCO<sub>3</sub> und MgO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ist der Temperatureinfluss als Aenderung zwischen 10° und 18°, bei PbCO<sub>3</sub> zwischen 2° und 18° bestimmt, aber wie sonst in Theilen von  $k_{18}$  ausgedrückt. Für MgO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ist ferner  $\eta = \alpha - 0,018$  gebildet, was dem Verhalten anderer Basen entspricht.

3) Vgl. p. 132.

ausgeführten Bestimmungen soll vorbehalten bleiben, bis das Material für die Umrechnung des Leitvermögens auf die gelösten Mengen vollständiger beschafft sein wird.

Nur für die in der analytischen Chemie besonders wichtigen Körper  $\text{AgCl}$  und  $\text{BaSO}_4$ , von denen der erstere durch die von Nernst gemachte Anwendung unserer, ihm mitgetheilten Zahlen auch theoretisch besonderes Interesse bietet<sup>1)</sup>, soll die Umrechnung gleich ausgeführt werden. Man kann die Mittel dazu von verwandten Körpern hinreichend genau hernehmen. Ueber den Temperatureinfluss auf das Leitvermögen ungesättigter Lösungen von  $\text{BaSO}_4$  sind Beobachtungen eigens angestellt worden.

*Chlorsilber.* Das Leitvermögen einer constanten Lösung wird in seiner Abhängigkeit von der Temperatur nach Analogie der Chloralkalien und des Silbernitrats<sup>2)</sup> nahe dargestellt werden durch

$$k_t = k_{18} [1 + 0,022 (t - 18) + 0,00007 (t - 18)^2].$$

Ferner kann man den Gehalt einer Lösung vom Leitvermögen  $k_{18}$  setzen

$$m = \frac{k_{18}}{111} \frac{\text{mg-Aequ.}}{\text{Liter}} \quad \text{oder} \quad p = 1,30 \cdot k_{18} \frac{\text{mg}}{\text{Liter}}.$$

Hieraus und aus Tabelle I berechnet man die Sättigungstabelle

bei 2°	10°	18°	26°	34°	42°
$m = 0,0053$	0,0067	0,0105	0,0156	0,0210	0,0281
$\frac{\text{mg-Aequ.}}{\text{Liter}}$					
$p = 0,76$	0,97	1,52	2,24	3,03	4,05
$\frac{\text{mg}}{\text{Liter}}$					

Die Sättigungsmenge als Function der Temperatur lässt sich mit einiger Annäherung ausdrücken durch

$$m_t = m_{18} [1 + 0,049 (t - 18) + 0,00089 (t - 18)^2].$$

Die hiernach berechneten Zahlen werden:

$$m = 0,0047 \quad 0,0070 \quad 0,0105 \quad 0,0152 \quad 0,0211 \quad 0,0282.$$

1) Nernst, Theoretische Chemie, Stuttgart 1893. p. 516.

2) Kohlrausch und Grottrian, Pogg. Ann. **154**. p. 226. 1875 und K. Wied. Ann. **26**. p. 223. 1885.

**Bariumsulfat.** Für eine constante Lösung wurde durch Beobachtung gefunden<sup>1)</sup>

$$k_t = k_{18} [1 + 0,0240(t - 18) + 0,00012(t - 18)^2].$$

Nach Analogie mit Calciumsulfat wird, einer demnächst mitzutheilenden Versuchsreihe von Hrn. Mac Gregory entsprechend, mit den obigen Bedeutungen (vor. S.)

$$m = \frac{k_{18}}{112} \frac{\text{mg-Aequ.}}{\text{Liter}} \quad \text{und} \quad p = 1,04 \cdot k_{18} \frac{\text{mg}}{\text{Liter}}.$$

Hieraus findet man für das künstliche Bariumsulfat die Zahlen

bei 2°	10°	18°	26°	34°
$m = 0,0148$	$0,0178$	$0,0196$	$0,0223$	$(0,0250) \frac{\text{mg-Aequ.}}{\text{Liter}}$
$p = 1,72$	$1,97$	$2,29$	$2,60$	$(2,91) \frac{\text{mg}}{\text{Liter}}.$

Berechnen kann man diese Sättigungsgehalte nach der Formel

$$m_t = m_{18} [1 + 0,017(t - 18) + 0,00005(t - 18)^2].$$

Der Temperatureinfluss auf die Löslichkeit ist bei AgCl etwa dreimal so gross, als bei BaSO<sub>4</sub>. Bei 0° wird reichlich doppelt soviel BaSO<sub>4</sub> gelöst als AgCl; bei 34° hat letzterer Körper den anderen eingeholt.

Nach den Formeln würde in überkältetem Wasser für AgCl ein Minimum der Löslichkeit in der Gegend von -10° eintreten. Als etwas Neues auf diesem Gebiete wäre dies von theoretischem Interesse. Aber eine solche Folgerung aus einer Interpolationsformel ist sehr unsicher. Eine directe Prüfung wird schwierig sein.

Es ist gewiss nicht ausgeschlossen, dass an der hier gebrauchten Methode, Löslichkeiten zu bestimmen, sowie an den mitgetheilten ersten Anwendungen derselben noch allerlei zu verbessern sein wird. Indessen scheint doch festgestellt zu sein, dass man auf diesem Wege Fragen verfolgen kann, die auf andere Weise schwerlich zu beantworten sind.

1) Als eine Empfehlung für die dabei angewandte Methode der Wechselströme darf erwähnt werden, dass diese, nach jeder anderen Methode überhaupt kaum ausführbare Bestimmung hier ohne besondere Schwierigkeit verlief.

## 7. Ueber die durch dielectricische Polarisation erzeugte Wärme; von A. Kleiner.

Seit den Beobachtungen von W. Siemens<sup>1)</sup> sind nicht viele Messungen über die durch electricische Polarisation in Dielectricis entstehende Wärme ausgeführt worden<sup>2)</sup>; es fehlte namentlich eine vergleichende Zusammenstellung des Verhaltens verschiedener Dielectrica, welche unter gleichen Umständen wechselnder electricischer Polarisation unterworfen werden; eine solche Vergleichung schien mir aber deshalb wünschbar zu sein, weil sie darüber entscheiden lässt, inwieweit thermische Erscheinungen mit electricischer Polarisation nothwendig verbunden oder eine mit den Substanzen variable Begleiterscheinung sind. Im Folgenden soll über einige quantitative Bestimmungen, die ich in dieser Richtung ausgeführt habe, berichtet werden.

### Versuchsmethode.

Nach Beobachtungen, welche ich an Glas gemacht<sup>3)</sup>, hatte sich als das einfachste Mittel zur Messung der in Condensatoren durch intermittirende Electricisirung entstehenden Wärme die directe Bestimmung der Temperaturerhöhung des Dielectricums mittels Thermoelementen ergeben und es liess sich nun dies Verfahren auch auf eine Reihe anderer Substanzen anwenden. Ich verschaffte mir aus denselben Platten, welche mit kreisförmigen Stanniolbelegungen von 5 cm Durchmesser versehen wurden, und zwar ohne Anwendung irgend welcher Klebmittel; in der Mitte der einen Belegung wurde nun je die

1) W. Siemens: Ueber Erwärmung der Glaswand der Leydener Flasche durch Ladung (Monatsber. d. Berl. Akad. 1861, Oct.).

2) Naccari und Bellati: Erwärmung isolirender, fester und flüssiger Körper durch abwechselnde electrostatische Polarisation (Atti di Torino 17. p. 26. 3. Aufl. 1882).

3) J. Borgmann: Die Erwärmung des Glases von Condensatoren bei intermittirender Electricisirung desselben (Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 18. 1886).

1) Vgl. Hans Fritz: Ueber Wärmetönung bei electricischer Polarisation des Glases; Dissertation 1893.



eine Löthstelle eines feinen Thermoelementes angelöthet, während die andere am unbelegten Rande in das Dielectricum oder Siegellack eingeschmolzen wurde; dabei wurde als Loth, um das Durchschmelzen des Stanniols oder des Dielectricums zu vermeiden, Wood's Metall verwendet; nach einiger Uebung gelang es, mit winzigen Quantitäten Loth feste Verbindung herzustellen. Auch die Zuleitungen zu den Belegungen wurden angelöthet, um Funkenbildung durch schlechten Contact zu vermeiden. Nur bei Wachs und Paraffin musste vom Löthen Umgang genommen werden; die Löthstellen wurden eingeschmolzen ins Dielectricum, die Zuleitungen federnd angelgt.

Die Thermoelemente bestanden aus 4 cm langen, 0,1 mm dicken Drähten aus Kupfer und Nickel; sie standen in Verbindung mit einem Galvanometer mit starker Dämpfung, dessen Empfindlichkeit eine solche war, dass eine Temperaturdifferenz von  $1^{\circ}$  einen Ausschlag von 21,5 Scalentheilen ergab.

Von electricischen Messungen war bei diesen Versuchen nöthig die Bestimmung der Electricitätsmenge, welche den Condensatoren während eines Versuches im Ganzen zugeführt wurde, um die Resultate verschiedener Messungen auf gleiche in Bewegung gesetzte Electricitätsmengen reduciren und Schlüsse auf die der einmaligen Ladung und Entladung entsprechende Wärmetönung ziehen zu können. Diese Messung wurde so vorgenommen, dass die eine Belegung der Condensatorplatte mit dem einen Pol der Electrisirmaschine und mit der einen Kugel eines Funkenmikrometers, die gegenüberliegende mit der anderen Mikrometerkugel, zugleich aber mit der einen Belegung einer Maassflasche von grosser Capacität verbunden wurde; der Condensator, der als Maassflasche diente, war dann, ebenfalls durch eine Funkenstrecke (von  $\frac{1}{2}$  mm), mit dem zweiten Pol der Maschine verbunden. Die Capacität von 0,054 *MF* des als Maassflasche dienenden Blättercondensators war soviel mal grösser, als die der auf Wärmetönung zu untersuchenden Condensatoren, dass in den letzteren viele 100, einen hohen Ton veranlassende Funken, übergingen, bis in der Maassflasche eine Entladung erfolgte; die Zahl der Entladungen in der letzteren konnte also bequem abgezählt werden; in der Uebersicht der Versuchsergebnisse sind immer als maassgebliche Resultate aufgeführt diejenigen, welche be-

rechnet oder direct beobachtet sind, für solche Gesamtladungsmengen, welche entsprechen 100 in der Maassflasche übergehenden Funken. Die Entladungen aus dem auf Wärmetönung zu untersuchenden Condensator wurden immer bei der gleichen Potentialdifferenz vorgenommen, derjenigen nämlich, welche entspricht einer Funkenstrecke am Funkenmikrometer von 1 mm zwischen Aluminiumkugeln von 2 cm Radius (also ca. 4500 Volt).

Als Electricitätsquelle stand mir eine Inductionsmaschine mit 28 laufenden Scheiben zur Verfügung, welche soviel Electricität lieferte, dass meist schon nach einer Minute 100 Funken in der Maassflasche übergingen und der thermische Effect im kleinen Condensator gemessen werden konnte.

Die Ausführung einer Messung gestaltete sich nun folgendermaassen: Nach Herstellung der Verbindungen der Condensatoren mit den Polen der Electricitätsmaschine wurde letztere in Gang gesetzt, bis 100 oder ein passendes Multiplum von 100 Funken aus der Maassflasche übergegangen waren, dann der electrostatische Kreis in sich geschlossen, die Verbindung des Thermoelements mit dem Galvanometer hergestellt und in demselben der Ausschlag abgelesen; in 1—2 Minuten konnte eine Messung ausgeführt sein. Das Quantum der bei einem Versuche in Bewegung gesetzten Electricitätsmenge, gemessen durch die Zahl der am grossen Condensator übergehenden Funken, wurde jeweils nicht grösser gewählt als so, dass die Temperaturerhöhung in dem zu untersuchenden Dielectricum einen im Galvanometer gut beobachtbaren Ausschlag gab. Für dünne Condensatorplatten genügten 10 Funken in der Maassflasche, für die dicksten waren 100—200 nöthig.

Hat die Methode den Vorzug, schnell Resultate zu geben, so haften ihr dagegen einige Unsicherheiten an; bei den thermischen Messungen rühren sie her von Ausstrahlung von Wärme und Fortleitung derselben durch die allerdings sehr dünnen Thermoelementendrähte, sodass die beobachteten Temperaturen etwas niedriger als die im Dielectricum sein werden; durch Abkürzung der Beobachtungszeit und die damit verbundene Reduction der Temperaturerhöhungen können diese Fehler eingeschränkt werden. Die Temperatur im Dielectricum wird auch deshalb etwas höher sein als die gemessene, weil ein

Theil der erzeugten Wärme aus dem Isolator an das Stanniol und die Lothknöpfchen abgegeben wird. Ich schätze die aus diesen Ursachen sich ergebenden Unsicherheiten auf Grund mannichfach variirter Controllversuche auf einige Procent, in extremen Fällen, nämlich bei den dünnsten Condensatorplatten, auf 10 Proc. Würde man zwei Condensatorplatten aufeinander legen und auf der mittleren gemeinsamen Belegung die Temperaturen messen, so liessen sich die wichtigsten dieser Fehler eliminiren.

Bei den electrischen Messungen musste der Umstand oft störend wirken, dass bei unveränderter Einstellung eines Funkenmikrometers sich Funkenpotential und Entladungsmenge bekanntlich oft sprunghaft ändern; Messungen mit der Maassflasche werden also nie sehr genau sein. Durch Wiederholen der Versuche lässt sich der Betrag daher rührende Unsicherheiten ausgleichen. Im allgemeinen lässt wohl die Uebersicht über die Resultate in Versuchsserien ein Urtheil zu über die Wahrscheinlichkeit und Richtigkeit der Resultate. Die hier mitzutheilenden Resultate dürften bis auf einige Procent richtig sein.

#### Resultate.

Da die mir zur Verfügung stehenden Condensatoren verschiedene Dicke hatten, so war behufs Vergleichung der Wärmetönung in denselben zunächst deren Abhängigkeit von der Dicke zu ermitteln; eine solche Abhängigkeit muss sich schon aus dem Zusammenhange von Capacität und Masse mit der Dicke ergeben und kann noch andere Gründe haben. Aus früheren Versuchen<sup>1)</sup> glaubte ich schliessen zu müssen, dass die, gleichen Gesammtentladungsmengen entsprechenden, Temperaturerhöhungen umgekehrt proportional dem Quadrate der Dicken seien. Ein solches Gesetz würde bedeuten, dass die bei der einmaligen Entladung auftretende Wärme einen von der Dicke unabhängigen, also constanten Bruchtheil der Ladungsenergie, ausmacht, wie folgende Ueberlegung zeigt. Bedeutet  $Q$  die der Gesammtladungsmenge  $E$  (durch 100 in der Maassflasche übergehende Funken gemessen),  $q$  die der einmaligen Ladung  $e$  zugehörige Wärmemenge,  $n$  die Zahl der Entladungen

1) Vierteljahrsschrift der naturf. Gesellsch. in Zürich. 37. 3.—4. Heft.

im kleinen Condensator,  $p$  die constante Entladungspotentialdifferenz, werden durch  $t$  die Temperaturzunahmen, durch  $d, \delta, \rho$  Dicken, Dichten und spezifische Wärmen der Dielectrica, durch  $A, B, C, k$  Constanten bezeichnet, so wäre zunächst nach dem supponirten Gesetze:

$$t = \frac{A}{d^2};$$

ferner ist:

$$Q = A \cdot d \cdot \delta \cdot \rho \cdot t = \frac{B}{d}$$

$$q = \frac{Q}{n} = \frac{B}{n d};$$

$$n = \frac{E}{e}; \quad e = \frac{p C}{4 \pi d}; \quad d = \frac{p C}{e \cdot 4 \pi}$$

$$q = \frac{4 \pi \cdot B \cdot e^2}{E \cdot p \cdot C} = k \cdot e^2.$$

Es wäre also  $q$ , die bei einmaliger Ladung und Entladung auftretende Wärme, proportional dem Quadrate der einmaligen Entladungsmenge oder der Ladungsenergie, die Proportionalitätsconstante  $k$ .

In den neueren, letzten Versuchsreihen wurden die Dicken der Condensatorplatten innerhalb weiterer Grenzen als früher variirt, und es hat sich ergeben, dass das Product  $d^2 \cdot t$  mit  $d$  abnimmt; es nimmt also mit der Dicke auch das Verhältniss der im Condensator in Gestalt von Wärme zurückbleibenden Energie zur gesammten Ladungsenergie ab. Es geht dies aus folgenden Tabellen hervor, in welchen  $i$  die Anzahl der in der Maassflasche übergelassenen Funken  $\alpha$  den für 100 solcher berechneten Ausschlag im Galvanometer angibt, während die übrigen Bezeichnungen die oben angegebene Bedeutung haben. Die aufgeführten Versuchsreihen sind eine Auswahl aus sehr vielen, welche den gleichen Verlauf zeigen. Für jede Dicke ist das Mittel der Resultate von 4—5 Einzelbeobachtungen angegeben.

Ebonit.

$d$	$i$	$\alpha$	$d^2 \alpha$
0,54	20	54,3	15,8
0,745	25	71,0	39,4
1,365	25	33,0	61,5
2,32	50	14,0	75,5
3,01	100	8,5	77,0
4,7	200	3,25	74,0

Glas.

$d$	$i$	$\alpha$	$d^2 \alpha$
0,92	25	34,0	28,7
1,42	50	20,1	40,4
2,27	100	8,75	45,0
2,77	100	5,55	42,5
3,27	100	3,65	39,0

Glimmer.

$d$	$i$	$\alpha$	$d^2 \alpha$
0,1	10	86,1	0,86
0,23	25	23,7	1,25
0,395	50	18,7	2,91
0,58	100	7,7	2,6

Der Zusammenhang, der sich im allgemeinen zwischen Ladung und Erwärmung aus den vorgeführten Messungen ergibt, lässt erwarten, dass die Temperaturerhöhung in den Condensatorplatten von der localen Dichte auf den Belegungen abhängt; darauf hingerichtete Messungen haben denn auch ergeben, dass von der Mitte gegen den Rand der Belegungen hin die Temperaturerhöhungen bei sonst gleichen Umständen ganz beträchtlich zunehmen. Genaue Messungen über diese Zunahme liegen bis jetzt nicht vor; sie dürften geeignet sein, den Zusammenhang von Ladungsenergie und Wärmetönung überblicken zu lassen.

Um nun die in verschiedenen Dielectricis unter gleichen Umständen durch intermittirende Ladung producirten Wärmemengen zu vergleichen, musste wegen Verschiedenheit der Dicken der vorhandenen Condensatorplatten folgendes Verfahren eingeschlagen werden: Es wurden unmittelbar nacheinander beobachtet die Temperaturerhöhungen in irgend einem Condensator und dann diejenige in zwei Ebonitcondensatoren, von denen der eine etwas grössere, der andere etwas kleinere Dicke besass, als der zuerst untersuchte; aus den letzteren beiden Bestimmungen wurde nun durch Interpolation berechnet die Temperaturerhöhung in Ebonit von der Dicke der vorher untersuchten Substanz. Es ergaben sich so zunächst Zusammenstellungen von Temperaturerhöhungen in verschiedenen Substanzen mit solchen in Ebonit von gleicher Dicke und die Verhältnisse derselben. Durch Multiplication dieser Verhältnisszahlen mit denjenigen der specifischen Wärmen der Volumeneinheit (Product aus Dichte und specifischer Wärme) ergeben sich schliesslich Verhältnisszahlen, welche angeben, wieviel mal mehr Wärme in einer Substanz auftritt, als in Ebonit von gleicher Dicke und bei gleicher electricischer Behandlung.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate sämtlicher Beobachtungen zusammengestellt. In derselben bedeutet  $\alpha$  den Galvanometerausschlag, wie er direct für die in der ersten Columnne aufgeführte Substanz beobachtet wurde; daneben ist unter  $\alpha_e$  aufgeführt der, der gleichen Dicke in Ebonit entsprechende Ausschlag; in der letzten Verticalreihe sind unter der Bezeichnung  $q/q_e$  aufgeführt die Verhältnisse der in den aufgeführten Substanzen und in Ebonit auftretenden Wärmetönungen.

	$d$	$\delta$	$q$	$\alpha$	$\alpha_e$	$\frac{q}{q_e}$
Paraffin . . . .	—	—	—	0	—	0
Kolophonium . .	—	—	—	0	—	0
Glimmer . . . .	0,58	2,8	0,213	5,0	30,5	0,28
Wachs . . . . .	3,45	0,96	0,397	2,05	3,83	0,6
Glas . . . . .	2,27	2,16	0,19	5,86	9,5	0,74
Guttapercha . .	1,8	0,97	0,381	13,5	19,1	0,76
Ebonit . . . . .	—	1,414	0,246	—	—	1
Kautschuk . . .	1,08	0,95	0,349	35	23,8	1,41

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, dass in Paraffin und Kolophonium bei wechselnder electricischer Polarisation keine Wärme auftritt, wenigstens unter den in den vorgeführten Messungen innegehaltenen Versuchsbedingungen, welche wesentlich durch die Entladungspotentiale und die Art der Ladung und Entladung charakterisirt sind. Trotz mannigfacher Variation der Versuche, wie Aendern der Dicke, der Art der Befestigung der Löthstellen der Thermoelemente etc. konnte in den beiden Substanzen keine Erwärmung nachgewiesen werden.

Dies Resultat ist dahin zu deuten, dass mit wechselnder electricischer Polarisation das Auftreten von Wärme nicht nothwendig verbunden ist. Dasselbe muss geschlossen werden aus den grossen Unterschieden, die aus unserer Tabelle sich für das Verhalten der verschiedenen aufgeführten Dielectrica ergeben haben. Eine mechanische Theorie electrostatischer Polarisation muss dieser Thatsache Rechnung tragen; sie ist jedenfalls verständlich, wenn man die Electricisirungswärme als Analogon der Magnetisirungswärme, jenem physikalischen Erscheinungskomplex zuschreibt, der unter dem Namen Hysteresis bezeichnet



zu werden pflegt. Indessen ist Hysteresis noch kein mechanisch interpretirter Vorgang.

#### Ergänzende Beobachtungen.

Ehe man daran gehen kann, die im Vorstehenden untersuchte Erscheinung vollständig mechanisch zu interpretiren, müssen noch weitergehende Beobachtungen vorliegen; es ist zu untersuchen der Einfluss, welchen die Höhe der Entladungspotentiale und zeitlicher Verlauf von Ladung und Entladung auf die auftretende Wärme haben; es ist die letztere zu vergleichen mit der gesammten Ladungsenergie.<sup>1)</sup> Es sollen hier nur noch einige wenige Beobachtungen angeführt werden, welche ins Gebiet der bisher behandelten gehören.

1. Wenn man Belegungen isolirender Platten gleichnamig ladet, so treten Verhältnisse ein, welche bezüglich Kräftewirkung und Ladungsmengen im Gegensatz stehen zur bisher betrachteten Condensatorwirkung. Ich habe nun constatirt, dass bei dieser Art der Ladung meiner Platten, bei gleicher Funkenstrecke und gleicher Menge der zugeführten Electricität wie bei den früheren Versuchen, keine Erwärmung im Dielectricum eintritt. Es beweist dies einerseits, dass bei meinen Versuchen die Joule'sche Wärme, die in den Condensatorbelegungen erzeugt wurde, zu keinen Correctionen Veranlassung gab; andererseits steht dies Ergebniss in Uebereinstimmung mit der Ansicht, dass bei Inductionswirkungen durch Dielectrica directe Fernwirkungen zwischen den Leitern jedenfalls nicht das Wesentliche des Vorganges ausmachen; denn sonst müssten auch bei gleichnamiger Ladung der Plattenbelegungen thermische Effecte irgend welcher Art sich haben beobachten lassen.

2. Das oben angeführte Verhalten des Paraffins liess mich vermuthen, dass dies Material mit Vortheil als Dielectricum in Condensatoren, die zu Capacitätsbestimmungen dienen sollen, verwendet werden könne. Ich liess nun einen Paraffincondensator machen, bestehend aus 60 ca. 2 mm dicken, blasenfreien, kreisförmigen Paraffinscheiben von 13 cm Durchmesser, zwischen welche Stanniolblätter von 9 cm Durchmesser gelegt und ab-

1) Einschlägige Ermittlungen vgl. Fritz, Dissert.



wechselnd mit zwei Zuleitungen verbunden wurden. Die Capacität dieses Condensators war gross genug, um bei Ladung desselben zur Potentialdifferenz von etwa 100 Volts beobachtbare Integralströme der Entladung zu ergeben und also Messungen über Rückstände und Einfluss der Ladungszeit auf die Ladungsmenge vornehmen zu können.

Solche Messungen haben ergeben, dass beim Laden mit 100 Elementen, die bestehen aus Zink, Kupfer und Wasser, die Ladungszeit nicht viel über eine Secunde beträgt; nach 2 Sec. war immer die Ladung schon die maximale; bei ganz kurzer Ladungszeit nimmt sie aber ziemlich rasch ab. Die Isolation des Condensators ist natürlich eine vorzügliche; dagegen ergaben sich Rückstände, die eine Minute nach der Entladung bis 4 Proc. betrug.

Meine Vermuthung ist also bestätigt worden. Es sind mir keine Angaben bekannt geworden über Condensatoren, deren Ladungszeit so kurz ist, wie die dieses reinen Paraffin als Dielectricum enthaltenden Exemplars. Ich vermute, dass Kolophonium noch bessere Resultate ergeben würde.<sup>1)</sup>

3. Zum Schlusse sei noch die Beobachtung eines meiner Praktikanten, des Hrn. Düggelin, erwähnt, dass bei einigen Substanzen, wie Siegellack, Glas, die durch wechselnde Polarisation erzeugte Wärme nicht gleich an der Oberfläche zur Beobachtung kommt, sondern erst langsam, im Laufe von Minuten, aus dem Innern herauszukriechen scheint; dies Verhalten scheint an gewisse Dicken der Dielectrica gebunden zu sein.

Zürich, Juni 1893.

1) Während des Druckes dieser Mittheilung habe ich diese Vermuthung bestätigen können an einem Kolophoniumcondensator, der eine Ladungszeit von nur 1 Sec. zeigt.

## 8. *Versuche über Electricitätserregung mit Tröpfchen; von A. L. Holz.*

Das Verhalten electricischer Erregungen, die durch Flüssigkeiten entstehen, wenn dieselben über eine feste Platte oder durch ein Rohr fließen, wurde sowohl experimentell <sup>1)</sup>, wie auch theoretisch <sup>2)</sup> bestimmt; bei diesen Untersuchungen war es Bedingung der Versuche, dass die Flüssigkeiten unter Reibung ein electricisches Potential erzeugen.

Auch bei der Electricitätsentwicklung durch Tröpfchen, wenn dieselben auf eine mit Wachs überzogene Kupferplatte fallen <sup>3)</sup>, war das Gleiten und Rollen mit im Spiele und es schien mir von Interesse zu sein, electricische Erregungen so zu erzeugen, dass dieselben ganz unabhängig von gleitender und rollender Reibung in ihrem Verlauf beobachtet werden können. Es ist dies der Fall, wenn Tröpfchen, die an eine feste Wand geworfen werden, von derselben wie elastische Kügelchen abspringen und in dem kleinen Zeitintervall der Berührung Electricität erzeugen.

Ich war, bevor ich die Untersuchungen von Elster und Geitel kennen lernte, schon längere Zeit damit beschäftigt, das Verhalten electricischer Potentiale zu bestimmen, welche durch das Anprallen von Quecksilbertröpfchen an eine Glasplatte erzeugt werden und es kam mir besonders darauf an, bei meinen Versuchen nur durch reibungsfreie Berührung sehr kleiner Partikelchen die electricischen Potentiale bis zu relativ hohen Werthen ansteigen zu lassen und den Verlauf der Potentiale zu bestimmen, wenn die Partikelchen mit verschiedenen Geschwindigkeiten an die Glasplatte springen.

Aus diesem Verlaufe der Potentiale, welchen ich unter mehrfachen Abänderungen der Versuche beobachtete, wie die

1) Haga, Wied. Ann. **2**. p. 366. 1877; Dorn, Wied. Ann. **9**. p. 517. 1880; Elster, Wied. Ann. **6**. p. 553. 1879; Clark, Wied. Ann. **2**. p. 335. 1877; Edlund, Wied. Ann. **1**. p. 161. 1877.

2) H. v. Helmholtz, Wied. Ann. **7**. p. 351. 1879.

3) Elster u. Geitel, Wied. Ann. **32**. p. 74. 1887.

mitgetheilten Versuchsreihen zeigen werden, beabsichtigte ich das Verhalten der electricischen Ladungen, *die an der Berührungsfläche* beider galvanisch verschiedenen Massen stattfanden, zu bestimmen, und ergab die Untersuchung, deren Resultate ausführlicher auf den letzten Seiten dieses Aufsatzes enthalten sind, dass für noch nicht geladene Theile der Glasplatte *die electricische Ladung von der Stärke des Stosses der Hg-Kügelchen abhängig ist.*

Die Methode meiner Versuche bestand darin, dass ein Quecksilberstrahl auf eine amalgamirte Kupferplatte fiel und dass ein Theil der auf derselben zerstäubten Tröpfchen wie kleine, elastische Kügelchen gegen eine Glasplatte sprang und von dieser mit Electricität geladen an eine zum Electrometer abgeleitete Platte zurück geworfen wurde.

Bis ich mit der Herstellung der geeigneten Apparate und deren zweckentsprechenden Anordnungen so weit vorgeschritten war, dass ich die ersten, von groben Fehlern befreiten Ablenkungen feststellen konnte, haben experimentelle Störungen die Ausführung meiner Untersuchung sehr verzögert. Von besonderem Einflusse hierauf waren die Störungen, die durch eine zu grosse Empfindlichkeit des Electrometers hervorgerufen wurden; die beobachteten Ausschläge gingen regelmässig über die Scala hinaus; ebenso störend trat die Veränderung der Empfindlichkeit des Electrometers auf, wodurch die schwierigen Vorbereitungen, die für jeden Versuch erforderlich waren, erfolglos blieben und kaum war ein Theil der Fehlerquelle aufgehoben, so wurden neue bemerkt, deren Ursachen vorwiegend durch das Umherspritzen der Tröpfchen, wie auch durch electricische Ladungen einzelner Theile der Apparate erzeugt wurden. Zum grossen Theil konnten die meisten Störungen nur dadurch beseitigt werden, dass vor jedem Versuche sämtliche Theile der Leitung und der Apparate von ihren electricischen Ladungen befreit und von Neuem eingestellt wurden.

#### Versuchsanordnung.

Zur Bestimmung des electricischen Potentials liess ich ein Quadrantelectrometer, ähnlich dem von Stöhrer<sup>1)</sup> construirten, herstellen; dasselbe befand sich 4,20 m von dem Fernrohr

1) Stöhrer, Lehre v. d. Electr. von G. Wiedemann 1. p. 170.

entfernt; die drei aus Stellschrauben bestehenden Füße des Electrometers ruhten in kleinen Vertiefungen kreisförmiger Metallplatten, welche auf einer 4,5 mm dicken Glasplatte befestigt waren.

Neben dem Fernrohr stand der in Fig. 1 dargestellte Apparat, der zum Abfließen des Hg-Strahls und Reflectiren der Tröpfchen hergestellt war. Der obere Theil des Apparates bestand aus einem cylinderförmigen Gefäß *G*, dessen Höhe 12,5 cm und dessen Durchmesser 10 cm betrug; der Boden dieses Gefäßes hatte in der Mitte eine kreisförmige Oeffnung von 3 mm Durchmesser und dicht anliegend unterhalb dieser Oeffnung befand sich eine Kupferplatte, welche in gleichen Abständen drei kreisförmige Oeffnungen von 1, 2 und 3 mm Durchmesser besass. Diese Platte konnte vermittels einer Kurbel *D* vor- und rückwärts verschoben werden, um bei einer bestimmten Anzahl Umdrehungen den Boden entweder abzuschliessen oder mit einer der drei Oeffnungen zu versehen, durch welche das Quecksilber auf die Platte *a*, welche sich im unteren Theile des Apparates befand, herabströmen konnte.

Unterhalb des Bodens des oberen Cylindergefäßes befand sich ein Gewinde, welches zum Anschrauben eines der beiden 30 und 60 cm langen Kupferrohren *R* diente, durch welche das obere Gefäß *G* mit dem unteren Glasgefäß *H* in Verbindung war; letzteres war 37,5 cm hoch und hatte einen Durchmesser von 26,5 cm; auf diesem Cylindergefäß befand sich ein 10 cm dicker Holzdeckel *J*, der in seiner Mitte eine kreisförmige Oeffnung zur Aufnahme und Befestigung des Kupferrohrs enthielt. Das Glasgefäß war im Innern mit Kupferblech bekleidet und besass drei durch den Deckel gehende Stäbe, die vermittels Drahtklemmen oberhalb der drei den Stäben entsprechenden Einschnitte, befestigt werden konnten; die Einschnitte, in welchen die Stäbe horizontal und auf- und abwärts behufs präciser Einstellung verschoben werden konnten, waren je 5 cm lang

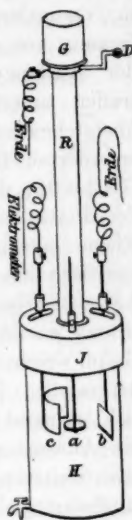


Fig. 1.

und während der Versuche sorgfältig mit Watte ausgefüllt. In der Mitte des Gefässes hing an einem Stabe die kreisförmige Kupferplatte *a*, deren Durchmesser 4,3 cm betrug und welche in horizontaler Richtung zum Auffangen des herabfliessenden Strahles an dem Stabe befestigt war; neben dieser Auffangplatte hing an dem zweiten Stabe eine Glasplatte *b* und dieser gegenüber an dem dritten Stabe befand sich eine zum Electrometer abgeleitete Kupferplatte *c*, welche 12 cm hoch und 15 cm lang war. Beide Platten *b* und *c* waren in verticaler Richtung einander gegenüber in der Entfernung von 10 cm so angeordnet, dass ein Theil der von der Auffangplatte abspringenden Tröpfchen die Glasplatte treffen musste, um alsdann von dieser nach der gegenüberstehenden Platte *c* geworfen zu werden. Die Versuche erforderten für jede Ablenkung die Einstellung einer neuen Glasplatte, deren untere Kante ebenso wie die untere Kante der Platte *c* mit der Auffangplatte in einer und derselben Ebene lagen. Die Platte *c* war gekrümmt und nahezu concentrisch zur Auffangplatte, um eine grössere Tropfenmenge von der Glasplatte zu erhalten. Zum Einfüllen des Quecksilbers wurde ein Gefäss aus Kupfer benutzt, ebenso war der Hahn, welcher am Boden des Gefässes sich befand, aus Kupfer hergestellt. Die beiden Kupferplatten *c* und *a* amalgamirten sich während der Voruntersuchungen vollständig und hielt ich die Anwendung der beiden amalgamirten Platten auch bei allen weiteren Untersuchungen für geeignet, um in erster Reihe möglichst gleiche Bedingungen für die Oberfläche der Platten herzustellen; denn die Anwendung von reinen Kupferplatten, welche sich während der ersten Versuche schon theilweise amalgamiren würden, erhielten durch jeden darauf folgenden Versuch stets neue Veränderungen ihrer Oberflächen, die sowohl in electrischer wie mechanischer Beziehung Aenderungen hervorrufen könnten, die auf den Gang der Resultate nicht ganz ohne Einfluss gewesen wären.

Die Leitungsdrähte, welche diesen Apparat mit dem Electrometer verbunden hatten, waren an gut isolirten Stützen, die aus Holzsäulen bestanden, befestigt, deren oberen Theile 20 cm lange Kupferstäbe enthielten, die an beiden Enden mit Drahtklemmen zur Befestigung der Leitungsdrähte versehen

waren: die Kupferstäbe waren innerhalb der Holzsäulen mit Paraffin umgeben und wurden erstere nach jedem Versuche mit der Erde leitend verbunden.

Zur Bestimmung der Empfindlichkeit des Electrometers diente ein 20 cm langer, cylindrisch geformter Magnetstab (Fig. 2); derselbe war um seine Mitte auf einer Kreisplatte wie ein Zeiger drehbar, um die jedesmalige Drehung an der in Graden eingetheilten Kreisplatte feststellen zu können; die Kreisplatte mit dem Magnetstabe waren an einem Brettchen befestigt, das am unteren Ende mit einem Tischchen in Verbindung stand, welches behufs genauer Aufstellung drei Stellschrauben besaß, die die Füße des Tischchens bildeten.

Der Magnetstab, welcher in verticaler Richtung neben dem Fernrohr sich befand, wurde so aufgestellt, dass bei der Ruhelage der Magnetnadel eine ideale Verlängerung der letzteren den Magnetstab senkrecht und in seiner Mitte bei jeder beliebigen Drehung desselben, die auf der Kreisplatte stattfinden würde, treffen müsste. Durch diese Aufstellung wurde eine symmetrische Anordnung der aufeinander wirkenden magnetischen Kräfte erzielt.



Fig. 2.

In der Nähe des Electrometers befand sich, um die Magnetnadel zu astasiren, ein kleines Magnetstäbchen, dessen Lagenänderungen nur in der Ebene vorgenommen werden konnten, in welcher die Schwingungen der Magnetnadel ausgeführt wurden; dieses um seinen Mittelpunkt drehbare Stäbchen konnte auch nach Erfordern vor und rückwärts verschoben werden.

Die innerhalb der Quadranten schwingende Aluminiumnadel war durch ein dünnes Ebonitstäbchen von 5 cm Länge mit der Magnetnadel und dem Spiegel fest verbunden; es war demnach die Richtkraft der Aluminiumnadel von der der Magnetnadel abhängig und würden sonst keine störenden Wirkungen vorhanden sein, welche diese Richtkraft zu verändern strebten, so wäre dieselbe vom magnetischen Moment des verschiebbaren Stäbchens abhängig, welches die Nadel aus ihrer erdmagnetischen Richtung ablenkte und in der neuen Ruhelage erhielt, welche das Experiment erforderte. Während



der Versuche traten jedoch grosse Veränderungen der Richtkraft ein, und um die Grösse derselben zu prüfen, diente der Magnetstab  $m_1 m_2$ , welcher zu diesem Zwecke aus der verticalen Lage um  $90^\circ$  herumgedreht wurde. Die Grösse der Ablenkung des Electrometers, welche durch diese Drehung des Prüfmagnets erzeugt wurde, konnte dann als relatives Maass der Empfindlichkeit angesehen werden und die Bestimmung der letzteren war besonders bei diesen Versuchen von Wichtigkeit.

Die Ablenkung der Nadel, bei einer Drehung des Prüfmagnets um volle 90 Grad, betrug 82 Theilstriche, d. h. bei vollständiger Befreiung von störenden Einflüssen auf das Drehungsmoment der Nadel; die Grösse dieser Ablenkung habe ich als das Maximum der Empfindlichkeit angenommen und dasselbe für jeden einzelnen Versuch hergestellt.

Fand eine grössere Reihe der Versuche statt, ohne die Empfindlichkeit des Electrometers zu prüfen und ohne das Maximum derselben herzustellen, so ergab der Prüfmagnet eine Ablenkung, die mit der Zahl der Versuche sich verringerte; die kleinste beobachtete Ablenkung zeigte nur acht Theilstriche.

Um diese grossen Veränderungen zu beseitigen, war es vor jedem einzelnen Versuche erforderlich, sämmtliche Theile des Electrometers von electrischen Ladungen zu befreien und die Flüssigkeit, die aus angesäuertem Wasser bestand, welches in einem Näpfchen am Boden des Electrometers sich befand und zur leitenden Verbindung mit der Aluminiumnadel diente, musste auch für jeden einzelnen Versuch erneuert werden. Das sonst gebräuchliche Umrühren der Flüssigkeit, um gleiche Concentration aller Theilchen derselben zu erzielen, versprach hierbei keinen ausreichenden Erfolg, da dadurch die während des Versuches sich ansammelnden Staubtheilchen, sowie die electrischen, störenden Einwirkungen nicht zu beseitigen sind und das von dem Umrühren abhängige Hervorrufen neuer electrischer Erregungen, die Fehlerquellen nur noch vermehren könnte.

Bei den Versuchen mit grösseren Fallhöhen und grösseren Glasplatten beobachtete ich die in den Reihen 5 und 6 befindlichen grossen Ausschläge, welche mich veranlassten, eine



2 m lange Scala anzuwenden, um noch Ablenkungen von über 1000 Theilstrichen festzustellen; für einige noch grössere Ablenkungen habe ich indess noch die Scala nach der entsprechenden Seite weiter hinausschieben müssen, um bei der grossen Entfernung des Fernrohrs vom Spiegel auch diese Ausschläge noch beobachten zu können, die besonders wichtig waren, um die Grösse des Potentials einer grösseren Glasplatte mit der einer kleineren zu vergleichen, wenn beide bis zur Sättigung mit Electricität geladen sind.

Die für die Versuche angewendeten Glasplatten waren vor jedem Versuche sorgfältig erwärmt und die feuchten Oberflächenschichten beseitigt; ein Theil der Glasplatten wurde mit einem 0,1 mm dicken Kupferdraht gitterförmig umwickelt; jedes Gitter war 1 qmm gross und schmiegte sich das ganze Drahtnetz dicht an die Platte an; die Enden dieses dünnen Drahtes wurden mit dem Stabe verbunden, der die Glasplatte trug und zur Erde abgeleitet war; ein anderer Theil der Glasplatten kam ohne Gitter zur Untersuchung.

Zur Bestimmung der Zeichen für die Electricität des Quecksilbers und des Glases habe ich die Richtung der Ausschläge beobachtet, welche die beiden Electroden eines Daniells ergaben, wenn die Aluminiumnadel durch eine der beiden Electroden einer Kupfer-Wasser-Zink-Batterie geladen war; ein Vergleich mit der Richtung der Ausschläge, welche durch Hg und Glas hervorgebracht wurden, hat die bekannten Zeichen: das negative für das Quecksilber und das positive für das Glas erwiesen.

Mit dieser bekannten Quadrantschaltung, bei welcher die Nadel auf ein hohes Potential geladen wurde, waren meine Untersuchungen in dem von mir beabsichtigten Umfange nicht auszuführen. Die Ausschläge waren bei dieser Einstellung so gross, dass der Spiegel stets aus dem Gesichtsfelde abgelenkt wurde; ich nahm deshalb Veranlassung, die von A. Voller<sup>1)</sup> vorgeschlagene Methode der Quadrantschaltung mit abgeleiteter Nadel zu prüfen. Bei dieser Schaltung sind die Ablenkungen den Quadraten der Potentiale proportional und die Prüfung dieser Anordnung ergab, dass für den grössten Theil meiner

---

1) A. Voller, Wied. Ann. **34**. p. 286. 1888.

Untersuchungen die Ablenkungen innerhalb der Scalenweite blieben; ich habe deshalb diese Methode für alle Versuche angewendet und bei denselben folgendes Verfahren durchgeführt:

1. Um den Werth der Ablenkungen in Volts auszudrücken, habe ich eine Kupfer-Wasser-Zink-Batterie angewendet und die Ablenkung beobachtet, die eine Anzahl von 575 Elementen ergab; aus sechs Versuchen erhielt ich im Mittel 170 Theilstreiche, welche rund 480 Volts entsprachen; nach diesem Resultate wurden unter Berücksichtigung der Quadrantschaltung mit abgeleiteter Nadel die Volts für sämtliche Ablenkungen berechnet.

2. Nach jeder Ablenkung, welche durch die von Quecksilberkügelchen geladene Glasplatte erzeugt wurde, musste das Innere des unteren Glasgefässes von allen Hg-Massen befreit werden.

3. Das Quecksilber, welches chemisch rein zum Experiment kam, wurde nach jedem einzelnen Versuche sorgfältig filtrirt, da die Oxydhäutchen sehr leicht die kleinen Oeffnungen, die zum Ausfluss des Hg dienten, verstopften. Mit einer und derselben Quecksilbermasse fanden etwa fünf bis sechs Versuche statt, dann wurde das benutzte Hg durch reines ersetzt; im ganzen kamen für die sechs Versuchsreihen 25 kg Hg zur Anwendung.

4. Während der Veruche waren folgende Theile mit Erdableitungen verbunden:

- a) die Aluminiumnadel;
- b) das zweite Quadrantenpaar;
- c) das Cylindergefäss *G*;
- d) die innere Kupferbelegung des Glasgefässes *H*;
- e) das Gitter der Glasplatte;
- f) das äussere Metallgehäuse des Quadrantelectrometers.

5. Sämmtliche Theile der Apparate, sowie die Stützen der Leitungsdrähte wurden vor jedem Versuche mit Erdableitungen in Berührung gebracht, um electriche Ladungen zu entfernen. Die Leitungsdrähte für die Erdableitungen wurden durch die Fenster der Mauer entlang in die Erde gezogen.

**Experiment und Versuchsreihen.**

Unter Beobachtung dieser Vorbereitungen begann der Versuch mit der Herstellung der Ausflussöffnung durch achtmaliges Umdrehen der kleinen Kurbel, alsdann floss der Quecksilberstrahl auf die Auffangplatte *a*, von welcher die Tröpfchen zerstäubt an die Glasplatte sowohl wie an die amalgamirte Kupferplatte *c* sprangen.

Bei dieser Versuchsart kommt nicht die gesammte an der Glasplatte erfolgte electricische Ladung am Electrometer zur Erscheinung, da ein aliquoter Theil der Ladung an das Innere des Glasgefässes übergeht, welcher Vorgang ersichtlich ist, wenn wir den Gang der Tröpfchen verfolgen, der zwischen der Glasplatte und den beiden amalgamirten Kupferplatten stattfand.

Die Kupferplatte *a* befand sich möglichst genau in der Mitte des Glasgefässes und war so eingestellt, dass die auf diese kreisförmige Platte herabfallenden Tropfen nach allen Richtungen abspringen konnten; ein Theil der zerstäubten Quecksilberkügelchen traf die Glasplatte, ein anderer Theil die gegenüberstehende, zweite Kupferplatte, während weitere Tröpfchen in die Höhe und durch die beiden Ausgänge nach entgegengesetzten Richtungen bis an die innere abgeleitete Kupferwand<sup>1</sup> des Gefässes sprangen.

Die Kügelchen des ersten Theiles springen von der Glasplatte mit negativer Electricität an die zweite nach dem Electrometer abgeleitete Platte, werden aber auf diesem Wege mit den Kügelchen zusammenstossen, die über der ersten Platte auf- und abwärts sich bewegen und deshalb diese erste dann berührende, horizontal liegende Platte mit negativer Electricität laden.

Beim Beginn des Experiments springen die ersten noch nicht electrisirten Tröpfchen von der ersten Kupferplatte an die zweite<sup>1</sup>); in dem Falle, dass letztere schon geladen ist, wird derselben Electricität fortgenommen, die ebenfalls zum Theil dem herabfliessenden Strahl oder der ersten Platte zugeführt wird; während die übrigen mit negativer Electricität

---

1) Die erste Kupferplatte bezeichnet die Auffangplatte *a*, die zweite: die nach dem Electrometer abgeleitete Platte *c*.

geladenen Kügelchen, welche etwa noch an die Glasplatte gelangen, sowohl von den positiv geladenen Stellen wie von den noch nicht geladenen Theilen der Glasplatte, ebenfalls mit negativer Electricität abspringen, letztere wird dann wieder der ersten Platte oder dem Inneren des Gefässes zugeführt.

Die auf- und abwärtsspringenden Kügelchen, welche die zwischen der Glasplatte und der zweiten Kupferplatte hin- und herfliegenden Tröpfchen abfangen, tragen viel zur Ladung der ersten Platte bei, deren Electricität so lange der zweiten Platte zugeführt wird, bis die Glasplatte vollständig gesättigt ist und das Electrometer den Maximalwerth des Potentials erreicht hat; dann tritt das Erlöschen der Erscheinung am Electrometer ein, selbst auch bei weiterem Herabfliessen des Strahles.

Es geht aus dem erwähnten Gange der Tröpfchen hervor, dass fast sämtliche Kügelchen die von der Glasplatte und der ersten Platte an die zweite sprangen, der letzteren negative Electricität zuführen mussten; dass aber auch ein aliquoter Theil von Electricität stets an das Innere des Gefässes, welches von electrisirten Kügelchen berührt wurde, überging, dass also schliesslich das am Electrometer zur Erscheinung kommende Quantum der Electricität von dem Verhältniss der beiden Tropfenmengen abhängt, deren eine das Electrometer ladet und von der Glasplatte zur zweiten Kupferplatte springt, deren andere aber zwischen Kupfer und Kupfer reflectirt und das Electrometer theilweise entladet. Man darf annehmen, dass diese Vorgänge *cet. par.* bei aufeinanderfolgenden Versuchen sich annähernd wiederholen, d. h. es müssen die an das Innere des Gefässes übergegangenen Electricitätsmengen jedesmal dem Potential entsprechen, das an dem Electrometer abzulesen ist. Wenn in solchem Falle das Potential bei einem Versuche dem Werthe  $P$  und bei einem abgeänderten Versuche dem Werthe  $2 P$  entspricht, dann müssen auch die Werthe der für das Electrometer verloren gegangenen Electricitätsmengen sich wie  $1:2$  verhalten und zu dieser Annahme führen die beobachteten, zahlreichen Ablenkungen, bei welchen immerhin zu berücksichtigen ist, dass die Abweichungen derselben in der Natur und in den Schwierigkeiten des Experimentes liegen.

Bei genauen und wiederholten Prüfungen der Versuche hat sich ergeben, wenn die Glasplatte nicht im Gefässe sich befand, während der Quecksilberstrahl abfloss und alle übrigen Theile vorhanden waren, dass keine Ablenkung am Electrometer zu beobachten war; es ist desshalb jede beobachtete Ablenkung nur durch Electricitätserregung erzeugt worden, die an der Glasplatte stattfand.

Weitere Versuche, bei welchen der Quecksilberstrahl über eine schräge Kupferplatte floss, ergaben bei zahlreichen Wiederholungen mit dem stärksten zu den Versuchen angewendeten Hg-Strahl so oft die Glasplatte fehlte, dasselbe Resultat; bei diesen Versuchen war entweder die innere Kupferbelegung des Gefässes, oder die beiden Kupferplatten abwechselnd einzeln und auch mit einander verbunden zum Electrometer abgeleitet; diese Versuche haben erwiesen, dass der Grenzwertb einer etwaigen electricischen Ladung zwischen Hg und Kupfer unterhalb der Empfindlichkeit des Electrometers sich befand.

Nach der in folgenden Versuchsreihen bezeichneten Anordnung wurden die Grössen der Glasplatten, der Fallhöhen, des Hg-Druckes, und der Ausflussöffnungen bei den Versuchen abgeändert.

1.

Fallhöhe des Hg 75 cm; Grösse der Glasplatte 50×50 mm; Durchmesser der Ausflussöffnung 3 mm; die Glasplatte war mit Gitterableitung versehen.

Anfangshöhe der Hg-Säule . .	4,8 mm	9,6 mm	14,4 mm
Mittel der Ablenkungen . .	29	125	273
Volts . . . . .	198	411	608

2.

Fallhöhe des Hg 37,5, sonst wie bei Reihe 1.

Anfangshöhe der Hg-Säule . .	4,8 mm	9,6 mm	14,4 mm
Mittel der Ablenkungen . .	6	27	67
Volts . . . . .	94	192	301

3.

Anfangshöhe der Hg-Säule 14,4 mm; Abfluss des Hg durch drei verschieden grosse Oeffnungen; sonst wie bei 1.

Verhältnisszahlen der Kreisflächen . . . . .	1	4	9
Durchmesser der kreisförmigen Oeffnungen . . . . .	1 mm	2 mm	3 mm
Mittel der Ablenkungen . .	3	48	247
Volts . . . . .	62	254	578

## 4.

Anfangshöhe der Hg-Säule 14,4 mm; Fallhöhe 75 cm; Ausflussöffnung  
3 mm Durchmesser; abgeleitete Glasplatte mit Gitter.

Grösse der Glasplatten . . .	20 × 25 mm	20 × 50 mm	50 × 50 mm
Mittel der Ablenkungen . . .	11	48	291
Volts . . . . .	120	254	627

## 5.

Fallhöhe 75 cm; Glasplatte ohne Ableitung, sonst alles wie bei Reihe 4.

Grösse der Glasplatten . . .	20 × 25 mm	20 × 50 mm	50 × 50 mm
Mittel der Ablenkungen . . .	283	1212	Ablenkung üb. d. Scalen-
Volts . . . . .	624	1282	weite hinaus

## 6.

Fallhöhe 37,5 cm; sonst wie bei Reihe 5.

Grösse der Glasplatten . . .	20 × 25 mm	20 × 50 mm	50 × 50 mm
Mittel der Ablenkungen . . .	85	314	1910
Volts . . . . .	340	652	1600

Ueber die in vorstehenden Versuchsreihen enthaltenen Werthe muss ich noch bemerken, dass auch solche Ausschläge des Electrometers zur Berechnung des Mittels hinzugezogen wurden, die scheinbar nicht besonders befriedigten; einige Ablenkungen zeigten untereinander Abweichungen von 12 Proc. Ich theile, um die Uebersicht nicht zu erschweren, nur zwei Versuchsreihen aus dem ersten und sechsten Experiment mit, dessen Ablenkungen diese Abweichungen enthielten:

Aus der Reihe 1:

127, 130, 125, 129, 114, 121, 123, 129; im Mittel = 125.

Aus der Reihe 6:

312, 320, 340, 298, 302; im Mittel = 314.

Aus der ziemlich grossen Anzahl der Versuche, die nahezu vier Jahre in Anspruch nahmen, hatte ich mich überzeugt, dass bei der stattgefundenen Versuchsanordnung eine bessere Uebereinstimmung der Ausschläge nicht zu erzielen war; die Schwierigkeiten der Versuche wurden noch oft dadurch vergrössert, dass, wenn nach Beginn des Abfliessens die Ablenkung zu steigen begann, dieselbe vor der vollen Ausbildung des Maxi-



malwerthes wieder verschwand; oft gingen Ablenkungen kleine Strecken zurück, um wieder durch weitere Impulse zu steigen. Diese Erscheinungen lassen sich jedoch aus dem besprochenen Gange der Tröpfchen erklären und auch aus dem nicht gleichmässigen Abfluss des Quecksilbers; denn die Electricität, die der zweiten Platte, welche mit dem Electrometer verbunden war, übertragen wurde, suchte sich ins Gleichgewicht zu setzen, wenn nicht die Ladung durch die heranspringenden Kügelchen zahlreich und schnell genug erfolgte; im letzten Falle begann die Ablenkung zurückzugehen, um erst nach neuer Zufuhr von Electricität zu steigen.

Die Störungen, welche Influenzelectricität hätte verursachen können, suchte ich durch Ableitung der inneren Kupferbelegung des Gefässes, in welchem sich die electrisirten Quecksilbermassen ansammelten, auszuschliessen; eine etwa weitere, von der ersten Platte auf die zweite wirkende Influenz konnte bei der stattgehabten Versuchsanordnung ebenfalls unbeachtet gelassen werden, da beständig während des Abfliessens Electricität durch Abspringen der Kügelchen von der ersten Platte abgeleitet wurde und das Potential der letzteren einen solchen Werth nicht erreichen konnte, um auf die zweite Platte störend einzuwirken.

Um die vollständige Ladung der Glasplatten zu erreichen, waren die Dimensionen derselben und die Mengen des Quecksilbers so gewählt, dass der Hg-Strahl, nachdem der Maximalwerth der Ablenkung erreicht war, noch kurze Zeit fliessen musste. Zu den Versuchen wurden abwechselnd 1, 2 und 3 kg Hg angewendet; für jedes Quantum desselben ist die entsprechende Säulenhöhe in den Versuchsreihen angegeben, welche bei Beginn des Abfliessens vorhanden war und die gleichmässig mit dem Abfliessen abnahm. Diese Bedingung war bei allen Versuchen genau dieselbe und hatte auf den gesetzmässigen Gang der Resultate keinen Einfluss. Ich liess ferner unbeachtet, dass die Geschwindigkeit, mit welcher die Tröpfchen von der ersten Platte an die Glasplatte flogen, von der Geschwindigkeit abhängig ist, mit welcher sie auf die erste Platte aufschlugen. Es blieb auch dieses Verhältniss bei gleicher Anordnung der Versuche dasselbe und war deshalb ebenfalls ohne Einfluss auf das Verhalten der Potentiale.



Das Ergebniss der Untersuchung lässt sich aus den Reihen 1—6 in folgenden Sätzen ausdrücken:

1. *Die electricischen Potentialwerthe, die durch Anprallen kleiner Quecksilberkugeln an Glasplatten erregt werden, sind den Drucken und Fallhöhen proportional, unter welchen die Strahlen herabfallen, deren Theilchen an die Glasplatten springen.*

2. *Die Potentialwerthe verhalten sich bei gleichen Drucken und gleichen Fallhöhen des Quecksilbers wie die Flächen der Ausflussöffnungen. Aus diesem Ergebniss folgt weiter, dass das Potential der Anzahl der Tropfenladungen proportional ist, die in gleichen Zeiten erfolgen.*

3. *Die Potentiale verhalten sich auch, unter sonst gleichen Umständen, wie die Grössen der bis zur Sättigung geladenen Glasplatten und zwischen abgeleiteten und nicht abgeleiteten Platten ist nur ein quantitativer Unterschied im Verlauf der Potentiale vorhanden.*

Setzt man für die Drucke (und Fallhöhen) die entsprechenden Geschwindigkeiten ein, so ergibt sich auch, dass die electricische Dichtigkeit der Kugeln nach dem Abprallen von der Glasplatte, dem Quadrat der Geschwindigkeit proportional ist, mit welcher die Quecksilbertröpfchen an die Glasplatte sprangen.

Die Zahlenwerthe der vorliegenden Versuche waren in meinem Privatlaboratorium trotz vielfacher Wiederholungen nicht genauer zu bestimmen; es lassen jedoch die ersteren, die nur als brauchbare Verhältnisszahlen gelten sollen, einen gesetzmässigen Verlauf der electricischen Potentiale deutlich hervortreten, sodass eine Aehnlichkeit mit dem für Strömungsströme gefundene Gesetz anzunehmen ist, nach welchem die electricische Strömung den Quadraten der Geschwindigkeit (oder den Drucken) für die Fälle proportional ist, wenn die Strömung in weiten Röhren stattfindet.

Vergleicht man die mechanischen Vorgänge beider Experimente, welche einerseits durch strömende Flüssigkeit und andererseits durch das Anspringen von Tröpfchen die electricischen Erregungen erzeugen, so finden wir, dass bei der Strömung durch ein Rohr die Flüssigkeitstheilchen der äusseren Schicht, welche mit der Gefässwand in Berührung kommen, stets nur in molecularen Entfernungen von einem Partikelchen

des Rohres zu dem anderen an- und abgestossen werden, und obgleich die Vorgänge meines Versuches äusserlich sehr verschieden gegen jene Versuche zu sein scheinen, so besteht doch in beiden Fällen ein inniger Zusammenhang darin, dass auch bei meinen Versuchen die electricische Ladung durch das An- und Abstossen der Quecksilberpartikelchen stattfindet und dass dieser Theil des Vorganges nur versteckt in jenem der Strömung durch ein Rohr vorhanden ist. *Wenn wir noch beachten, dass die galvanische Kraft nur in molecularen Entfernungen die Ladungen erzeugt, so ergibt sich, dass bei zwei gegebenen electrisch-differenten Massen das Quantum der Electricität von der Geschwindigkeit abhängt, mit welcher die Partikelchen der einen Masse innerhalb der molecularen Entfernung gegen die der anderen Massen stossen und deshalb ist die electricische Ladung in der Grösse der Molecularbewegung zu suchen, die an den sich berührenden Grenzflächen beider Körper vorhanden ist.*

Aendert man die Versuchsanordnung so weit ab, dass die ganze Electricitätsmenge am Electrometer zur Erscheinung kommt, die der vollständigen Sättigung der Platten entspricht, so kann man vermittelst der Proportion:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{p_1}{p_2} = \frac{m_1}{m_2}$$

die electricische Capacität für jeden Theil oder für die Einheit der Fläche der angewendeten Platten bestimmen, wenn man mit  $P_1$ ,  $P_2$  die Potentiale in Volts,  $p_1$ ,  $p_2$  die Drucke, unter welchen das Hg ausströmt und mit  $m_1$ ,  $m_2$  die Grössen der Platten bezeichnet. Zur Feststellung absoluter Werthe wird es zweckmässiger sein, die Säulenhöhe für die Bestimmung des Druckes bei jeder Beobachtung eines Ausschlages constant zu erhalten.

Um die Relation zwischen dem Verhältniss der Drucke  $p_1$ ,  $p_2$  und dem der Plattengrössen  $m_1$ ,  $m_2$  zu erfüllen, ist es erforderlich, dass die Hg-Mengen hinreichend gross genug gewählt werden, um die in geeigneten Dimensionen angewendeten Platten bis zur Sättigung laden zu können, sodass sich stets die angewendeten Hg-Mengen wie die Grössen der Glasplatten verhalten.

Die vorliegenden Versuche mit an- und abspringenden Tröpfchen stellen einen einfachen, mechanischen Vorgang dar, Electricität ohne gleitende und ohne rollende Reibung zu erzeugen und liefern einen Beitrag dafür, dass das Quantum der Electricität von dem Grade der Geschwindigkeit abhängig ist, mit welcher die Partikelchen die Innigkeit der molecularen Berührung bewirken. Es geht diese Abhängigkeit auch schon aus dem Vorgange hervor, dass bei grösserer Geschwindigkeit des Falles die Kügelchen sich mit breiterer Fläche infolge des stärkeren Stosses anlegen und desshalb mehr Electricität binden, als bei schwächerem Stosse.

Dass es bei der sogenannten Reibungselectricität nicht auf Reibung, sondern auf innige Berührung der beiden Körper ankommt, ist eine Voraussetzung des Hrn. H. v. Helmholtz<sup>1)</sup>, welche durch diese Versuche im vollen Umfange bestätigt wird.

---

1) v. Helmholtz, Wied. Ann. 7. p. 337—382. 1879.

**9. Dielectricitätsconstanten flüssiger Körper  
in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur und  
die Mossotti-Clausius'sche Formel; von  
Alfred Franke.**

Ueber den vorliegenden Gegenstand sind erst kürzlich besonders von Hrn. Heerwagen<sup>1)</sup> sehr werthvolle Experimentaluntersuchungen veröffentlicht worden; ich darf daher wohl der Kürze wegen, was die sonstige Literaturübersicht anlangt, auf diese Arbeiten verweisen. Hr. Heerwagen hat die Dielectricitätsconstante des reinen Wassers nach seiner, einer grossen Genauigkeit fähigen Nullmethode in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur weiter verfolgt und hat gezeigt, dass die Mossotti-Clausius'sche Formel in weiteren Temperaturintervallen mit den Beobachtungen nicht in Uebereinstimmung ist, dass insbesondere das von ihr geforderte Maximum bei 4° nicht existiren kann. Ich habe mich zu der gleichen Zeit mit demselben Gegenstande beschäftigt, und die im Folgenden mitzutheilenden Beobachtungen sind bereits Mitte März d. J. abgeschlossen worden. Wenn auch meine Versuche, was die Gültigkeit obiger Formel *im allgemeinen* anlangt, dasselbe Resultat zeigen, wie die des Hrn. Heerwagen, so zeigt meine Temperaturcurve des Wassers doch erheblichere Abweichungen von der theoretischen Curve; es sei mir daher gestattet, meine Resultate kurz mitzuthteilen.

**Apparate.**

Die Methode, nach welcher ich arbeitete, ist im wesentlichen die altbewährte, zuerst von den Hrn. Cohn und Arons<sup>2)</sup> angegebene: Einem Flüssigkeitselectrometer *F* (Fig. 1), dessen eines Quadrantenpaar mittels Wechselströmen geladen werden kann, wird ein zweites Quadrantelectrometer *M* parallel geschaltet; die noch freien zweiten Quadrantenpaare beider Electrometer, sowie auch die Nadeln sind zur Erde (*E*) abgeleitet. Die Ladungspotentiale liefert die secundäre Rolle eines

1) F. Heerwagen, Wied. Ann. **48**. p. 35 und **49**. p. 272. 1893.

2) Cohn und Arons, Wied. Ann. **33**. p. 13. 1888.

Inductoriums  $I$ , deren anderer Pol ebenfalls mit der Erde verbunden ist. Um die Höhe des Potentials und die dadurch bedingten Ausschläge der Electrometer bei Luft und sehr schlecht leitenden Flüssigkeiten bequem variiren zu können, habe ich in die Leitung vom Inductorium zum Electrometer  $F$ , welche ausserdem noch bei  $S$  einen Beetz'schen Schlüssel



Fig. 1.

zum Wechseln der Quadrantenpaare enthält, einen Kohlrausch'schen Condensator  $C$  mit mikrometrisch verstellbaren Platten<sup>1)</sup> eingeschaltet: Schiebt man diese zusammen, so tritt das volle Potential des Inductoriums in Wirksamkeit, während bei auseinandergezogenen Platten nur ein von ihrer Distanz abhängiger Bruchtheil des Potentials zur Ladung der Quadranten verwendet

wird. Das Electrometer  $F$  hat Cylinderquadranten, und zwischen ihnen hängt an einem feinen Messingdraht von  $6,2 \Omega$  Widerstand die Spiegelfassung und an dieser mittels dünner Stäbchen die Nadel, deren Flügel auch aus ziemlich dickem Messingblech gefertigte Cylinderquadranten sind (Fig 2); eine Scheidevorrichtung lässt die Distanz der Flügel voneinander und daher auch von den Quadranten etwas variiren. Ein starkwandiges Glasgefäß, von aussen mit einer zur Erde abgeleiteten Stanniolhülle umgeben, kann von unten mittels Bajonnettverschlusses angesetzt werden; nahe am Boden des Gefäßes durchsetzt die Wandung desselben ein kleines Geissler'sches Thermometer mit Fünftelgradtheilung. Alle mit der Flüssigkeit in Berührung kommenden Metalltheile



Fig. 2.

Alle mit der Flüssigkeit in Berührung kommenden Metalltheile

1) A. Franke, Wied. Ann. 44. p. 717. 1891.

sind sehr stark feuervergoldet. Da ferner bei verschiedenen Temperaturen beobachtet werden soll, ist das Ansatzgefäss mit einem Gummischlauch schlangenförmig umwunden, durch welchen warme oder abgekühlte Salzlösungen hindurchfliessen können. Zu diesem Zwecke reichen die beiden Enden des Gummischlauches in mit der Flüssigkeit gefüllte Flaschen, welche, wie man leicht sieht, falls sie in verschiedener Höhe aufgestellt sind, nach dem Heberprincip einen continuirlichen Flüssigkeitsstrom durch den Schlauch senden können. Mittels eines verstellbaren Quetschhahns kann die Stärke desselben leicht regulirt werden. Diese Vorrichtung kann und soll nicht etwa den Zweck haben, die Flüssigkeit im Electrometer auf einer höheren oder tieferen Temperatur *dauernd* zu halten, sondern sie soll vielmehr nur dazu dienen, die Ausstrahlung nach aussen resp. die Aufnahme von Wärme aus der Umgebung etwas zu verzögern und so die Messungen zu ermöglichen, welche bei *rascherem* Ausgleich wegen der in der Flüssigkeit entstehenden Strömungen nicht durchführbar wären.

Das Mascart'sche Electrometer *M* habe ich nach den werthvollen Studien von Hrn. Hallwachs<sup>1)</sup> wegen der zu starken Nullpunktänderungen in der Weise umgebaut, dass ich eine 30 cm hohe Suspension aus sehr dünnem Silberdraht von der Directions-kraft  $0,31 \text{ cm}^2 \text{ gr sec}^{-2}$  einführte, welche die Nadel in der Minimumlage der Empfindlichkeit schwebend erhielt und die Nullpunktänderungen selbst bei stundenlangen Messungsreihen fast vollständig ausschloss.

Als Unterbrecher für den von drei Accumulatoren gelieferten primären Strom benutzte ich nach längerem Probiren mit Stimmgabeln schliesslich mit bestem Erfolg das eine Rad eines Buff'schen Disjunctors, auf welchem ich eine Bürste aus sehr feinen Kupferdrähten federnd und fast vollkommen funkenlos schleifen liess; die Ableitung des Stromes konnte ungestört durch die Axe geschehen. Das Rad wurde getrieben durch eine ebenfalls von drei Accumulatoren gespeiste Hefner-Alteneck'sche Maschine, welche bei mässiger Geschwindigkeit sehr regelmässig die Unterbrechungen besorgte.

Condensator *C* und Inductorium *I* waren vom Beobachter

1) Hallwachs, Wied. Ann. 29. p. 1. 1886.

am Schlüssel  $S$  durch eine zur Erde abgeleitete Stanniolwand  $H$  getrennt.

Die oft wiederholten Calibrirungen der Electrometer wurden stets in der Weise durchgeführt, dass von einem Stromkreise aus einer Accumulatorenatterie und grossen Widerständen bis  $18\,000\ \Omega$  zu den Electrometern abgezweigt wurde. Die Nadeln wurden theils mittels einer Wasserbatterie von 200 Elementen, theils mit einer Electrisirmaschine auf ein hohes Potential geladen; und es zeigte sich bei einem Scalenabstand von 3 m resp. 3,10 m die Proportionalität immer so nahe erfüllt, dass die Correctionen zumal bei der Genauigkeitsgrenze der Versuche nicht von Belang waren.

Bezeichnen wir nun die Ausschläge der Electrometer  $F$  und  $M$ , wenn zunächst Luft sich in beiden befindet, mit  $F_0$  und  $M_0$ , und die Ausschläge, wenn wir in  $F$  eine Flüssigkeit von der Dielectricitätsconstante  $K$  einfüllen, mit  $F_f$  und  $M_f$ , so ist

$$K = \frac{\frac{F_f}{M_f}}{\frac{F_0}{M_0}}.$$

#### Versuche.

Die erste Flüssigkeit, welche ich untersuchte, war destillirtes Wasser von  $\lambda_{20} = 6,7 \cdot 10^{-10}$  Hg-Einheiten. Von den Schwierigkeiten, welche bei Flüssigkeiten auftreten und die auch Hr. Heerwagen kürzlich ausführlich discutirt hat, habe ich zu Anfang meiner Messungen viel zu leiden gehabt. Damals besass der Apparat  $F$  noch nicht die gute Feuervergoldung, und die Folge davon war, dass sich gleich nach Einfüllung des Wassers dasselbe sehr rasch verschlechterte, die Bestimmung der Dielectricitätsconstanten wurde fehlerhaft. Es bewirkte dies z. B. zufälligerweise, dass, als ich Wasser von  $0^\circ$  ins Electrometer einfüllte und es sich von selbst allmählich erwärmen liess, bei etwa  $4^\circ$  ein deutliches, viel steileres Maximum der Dielectricitätsconstante, als es etwa die Mossotti-Clausius'sche Theorie fordern würde, hervortrat. Es kann kein Zweifel sein, was auch Hrn. Heerwagen's Ansicht ist, dass die Aufnahme leitender Theilchen hieran Schuld trägt: diese geschieht zuerst sehr schnell, bis die Grenze erreicht ist,



von welcher an die Diffusion allmählich wieder mehr Homogenität in der Flüssigkeit schafft. Die spätere Feuervergoldung bildete schon an und für sich einen grösseren Schutz gegen derartige Fehlerquellen; ich verfuhr aber dann noch so, dass ich den Quadranten längere Zeit vorher ein Vorbad gab und später auch durch öfteres Abnehmen und Umrühren der Flüssigkeit dieselbe so homogen als möglich machte.

Es kam mir hierbei die grosse Stabilität des Electrometers  $F$  sehr zu statten; der Nullpunkt desselben änderte sich nämlich durch das Abnehmen und Wiederansetzen des Gefässes kaum merklich, ein Umstand, den ich der ziemlich compacten Construction der Nadel zuschreibe: Nadeln aus sehr leichtem Metalle werden offenbar vom Auftrieb, den sie in der Flüssigkeit erleiden, in viel höherem Maasse in ihrer Lage beeinflusst, als etwas schwerere; und es ist von grosser Wichtigkeit, dass solche Lagenänderungen so wenig als möglich auftreten.

Die Beobachtungen wurden nun in der Weise durchgeführt, dass das Verhältniss  $M_0/F_0$  zunächst aus einer grösseren Anzahl von Messungen durch Mittelbildung möglichst genau festgestellt wurde. Die Grössen der Ausschläge wurden immer aus Schwingungsbeobachtungen und dem vorher genau bestimmten Dämpfungsverhältnisse ermittelt. Beim Mascart'schen Electrometer betrug dasselbe constant 1,15; beim Electrometer  $F$  war in Luft die Dämpfung beinahe gleich 0 und es genügte vollkommen, aus drei Umkehrpunkten die Ruhelage durch Mittelbildung abzuleiten. Wurde nun Wasser in  $F$  eingefüllt, so nahm die Dämpfung der Nadel natürlich einen grösseren Werth an und war ausserdem ähnlich der inneren Reibung mit der Temperatur veränderlich. Es wurden daher zunächst in Beobachtungsreihen von Grad zu Grad die Dämpfungen bestimmt, wobei auch möglichst die Grössen der Amplituden innegehalten wurden, aus denen die späteren Ruhelagen bei den Versuchen selbst zu berechnen waren. Bei Wasser änderte sich das Dämpfungsverhältniss von 2,54 bei  $20^\circ$  auf 1,62 bei  $27^\circ$ . Man ist durch die Schwingungsbeobachtungen in der Lage, in derselben Zeit mehr Beobachtungen durchführen zu können, was bei Temperaturabhängigkeitsmessungen besonders ins Gewicht fällt. Die Beobachtung geschieht so, dass ich

jetzt am Schlüssel öffne und somit je ein Quadrantenpaar lade: die Nadeln entfernen sich aus der Ruhelage, inzwischen lese ich rasch am Thermometer mit der Lupe die Temperatur  $T$  ab; darauf werden je zwei Umkehrpunkte der Nadeln beobachtet. Sodann commutire ich, die Nadeln schwingen nach der anderen Seite hinaus, es erfolgt wieder Temperaturablesung und Notirung je zweier Umkehrpunkte. Die so erhaltenen Doppelausschläge sind  $F_f$  und  $M_f$ . Es ist dabei vorausgesetzt, dass das Ladungspotential während einer solchen Messung constant bleibt: die Zahlen werden selbst am besten Aufschluss geben, dass diese Bedingung, soweit es nöthig erscheint, erfüllt ist.

$$F_0/M_0 = 10,46.$$

$T$	$F_f/M_f$	$K$	$T$	$F_f/M_f$	$K$
2,3°	633,8/73,1 = 8,67	90,68	6,8°	462,9/55,7 = 8,31	86,29
2,5°	629,7/72,5 = 8,68		7,0°	454,8/54,9 = 8,28	
2,6°	622,8/71,8 = 8,67		7,2°	446,2/54,1 = 8,25	
2,7°	617,7/71,2 = 8,67		7,5°	436,3/53,6 = 8,14	
2,8°	610,6/70,4 = 8,67		7,7°	433,0/52,5 = 8,25	
2,9°	601,9/69,4 = 8,67		8,0°	431,7/51,8 = 8,33	
	Mittel = 8,67		8,2°	420,5/51,6 = 8,15	
3,0°	590,6/67,7 = 8,72		8,4°	414,1/50,3 = 8,23	
3,1°	574,1/66,4 = 8,65		8,6°	410,4/49,1 = 8,36	
3,2°	558,9/65,0 = 8,59		8,8°	403,3/48,4 = 8,33	
3,3°	552,0/64,1 = 8,66	89,85	9°	402,2/48,4 = 8,31	85,35
3,4°	544,3/63,2 = 8,61			Mittel = 8,25	
3,5°	536,5/62,9 = 8,53		9,2°	400,2/48,7 = 8,22	
3,6°	528,1/62,0 = 8,52		9,4°	397,1/48,5 = 8,19	
3,6°	518,7/60,6 = 8,56		9,5°	394,6/47,8 = 8,26	
3,7°	511,0/59,7 = 8,56		9,6°	386,8/47,0 = 8,23	
3,8°	505,6/59,1 = 8,56		9,8°	381,8/47,0 = 8,12	
3,9°	497,2/58,4 = 8,51		10°	376,4/46,2 = 8,15	
	Mittel = 8,59		10,3°	464,5/57,2 = 8,12	
4,0°	490,6/57,6 = 8,52	88,49	10,5°	461,8/57,1 = 8,09	84,31
4,1°	482,2/56,7 = 8,51			Mittel = 8,16	
4,3°	477,4/56,4 = 8,46		10,8°	639,2/78,2 = 8,17	
4,6°	474,5/56,4 = 8,41		11,0°	594,4/74,5 = 7,98	
4,9°	473,4/56,3 = 8,41		11,2°	589,0/74,2 = 7,94	
	Mittel = 8,46		11,3°	589,3/73,0 = 8,06	
5,1°	469,9/55,6 = 8,45		11,5°	577,0/71,6 = 8,06	
5,3°	468,4/55,9 = 8,41		11,6°	572,1/70,5 = 8,11	
5,5°	467,7/55,9 = 8,37		11,7°	566,3/69,9 = 8,11	
5,7°	464,8/55,6 = 8,33		11,8°	554,6/69,3 = 8,01	
5,9°	460,6/55,3 = 8,33	87,55		Mittel = 8,06	
6,2°	454,1/54,7 = 8,31		12,1°	631,7/79,6 = 7,97	
	Mittel = 8,37		12,2°	633,6/78,9 = 8,03	

$T$	$F_f/M_f$	$K$	$T$	$F_f/M_f$	$K$
12,4°	631,6/78,4 = 8,06	83,47	19,2°	605,7/79,4 = 7,63	80,12
12,5°	628,0/78,5 = 7,99		19,2°	604,1/79,2 = 7,63	
12,6°	626,9/78,3 = 8,00		20,1°	577,3/75,2 = 7,68	
12,7°	623,4/78,0 = 7,99		20,3°	570,3/74,2 = 7,69	
12,8°	616,4/77,8 = 7,92		20,7°	548,5/71,4 = 7,68	
	Mittel = 7,98		20,9°	541,9/70,6 = 7,67	
13,9°	608,8/76,7 = 7,94			Mittel = 7,66	
14,1°	596,6/75,9 = 7,86		24,7°	586,0/77,3 = 7,58	79,39
14,2°	600,4/76,3 = 7,87		24,6°	585,7/76,4 = 7,67	
14,3°	599,0/75,3 = 7,96		24,6°	582,3/76,4 = 7,62	
14,4°	586,1/73,6 = 7,96		24,5°	581,6/77,3 = 7,52	
14,4°	575,1/72,5 = 7,91		24,4°	580,2/77,1 = 7,53	
14,5°	571,3/72,1 = 7,92		24,4°	576,3/76,5 = 7,53	
14,6°	573,0/72,9 = 7,87		24,4°	578,0/76,4 = 7,57	
14,7°	573,6/73,1 = 7,85		24,3°	554,9/74,3 = 7,46	
14,8°	572,3/72,1 = 7,94		24,3°	556,7/74,2 = 7,50	
14,8°	566,7/71,8 = 7,89	82,63	24,2°	560,5/74,5 = 7,52	
14,9°	563,5/71,3 = 7,91		24,2°	556,5/73,9 = 7,53	
15,0°	561,3/71,1 = 7,90		24,2°	559,7/72,8 = 7,69	
	Mittel = 7,90		24,1°	566,3/73,5 = 7,71	
15,9°	552,2/70,7 = 7,81		22,6°	577,7/75,3 = 7,67	
16,1°	549,1/70,5 = 7,79		22,5°	578,4/75,6 = 7,66	
16,5°	691,6/87,7 = 7,89		22,5°	575,5/75,1 = 7,66	
16,6°	698,6/88,7 = 7,88			Mittel = 7,59	
16,6°	687,6/87,9 = 7,82		25,7°	587,7/77,5 = 7,58	78,87
16,7°	683,7/87,6 = 7,80		25,6°	595,0/78,3 = 7,61	
	Mittel = 7,83	81,90	25,5°	598,0/79,4 = 7,54	
18,0°	702,8/90,9 = 7,73		25,4°	601,3/79,2 = 7,59	
18,2°	697,1/90,0 = 7,74		25,3°	599,2/79,2 = 7,57	
18,3°	690,4/89,3 = 7,73		25,1°	583,0/78,0 = 7,48	
18,8°	649,0/83,3 = 7,80		25,0°	579,0/77,8 = 7,44	
18,9°	640,6/82,9 = 7,73		24,8°	585,0/77,7 = 7,53	
	Mittel = 7,75			Mittel = 7,54	
		81,06			

Aus der vorstehenden Tabelle erkennen wir Folgendes: Je mehr sich das Wasser im Electrometer von 20°—10° erwärmt, desto kleiner werden die Ausschläge beider Electrometer, solange das Ladungspotential keine absichtliche Aenderung erfährt. Der Grund hierfür liegt einmal darin, dass die Leitungsfähigkeit des Wassers mit der Temperatur wächst, also der Ausgleich durchs Wasser den Betrag des Potentials an den Quadranten vermindert; ausserdem aber lässt die electromotorische Kraft der Accumulatoren, besonders wenn dieselben erst frisch geladen sind, während der stundenlangen Beobachtungen etwas nach, da ja das Inductorium unablässig im Gange bleibt; und es muss so von selbst eine Verminderung

des Ladungspotentials eintreten. Dass Polarisation nicht Schuld hieran trägt, zeigt der umgekehrte Verlauf der Ausschläge bei sich nach abwärts bewegendem Temperaturen, nur dass hier das Abnehmen des Primärstromes dem Einflusse der Leitungsfähigkeitsänderung entgegenwirkt; ausserdem bürgt wohl auch der analoge Gang der Ausschläge  $M_1$  gegen einen schädlichen Einfluss von dieser Seite. Oberhalb  $26^\circ$  lässt sich die Beobachtung schwer durchführen wegen der Wasserdämpfe, die sich an Spiegel und Glasfenster condensiren und beim Aufsteigen aus der Flüssigkeit Schwankungen der Suspension veranlassen. Den besten Ueberblick über die Resultate wird man aus der beigegebenen Curve gewinnen (Fig. 3). Der Werth von  $K$  bei  $20^\circ$ , der sich auf 80,12 ergibt, stimmt mit dem des Hrn. Heerwagen ziemlich überein. Die mittels dieses Werthes zum Vergleiche aus der Mossotti-Clausius'schen Formel in bekannter Weise berechneten Werthe sind durch Kreuze gekennzeichnet. Man wird die Abweichungen klar übersehen; diese Formel scheint nur innerhalb weniger Grade als empirische verwendbar zu sein.

Die Resultate des Hrn. Heerwagen<sup>1)</sup> unterscheiden sich dadurch von den meinigen, dass jene einen nahezu linearen Verlauf von  $20,7^\circ$ — $4,7^\circ$  zeigen. Hr. Heerwagen spricht seine Ueberraschung über dieses Ergebniss aus, indem die optischen Messungen von Lorenz und auch von Jamin dem Brechungsindex des Wassers ein Maximum in der Nähe von  $0^\circ$  zuertheilen. Meine Curve zeigt nun merkwürdigerweise sogar eine geringe Convexität gegen die Temperaturaxe; von einem Maximum bei  $4^\circ$  kann jedenfalls nicht die Rede sein. Vielleicht — es ist das natürlich bisher kaum mehr als Vermuthung — spielt der Schmelzpunkt selbst hierbei eine Rolle. In Uebereinstimmung hiermit wären auch die Beobachtungen von Cassie<sup>2)</sup>, welcher für die Dielectricitätsconstanten einer Reihe fester Körper einen positiven, dagegen für eine grössere Anzahl von Flüssigkeiten einen negativen Temperaturcoefficienten feststellte, was auch auf ein Maximum in der Nähe des Schmelzpunktes hinweisen würde.

1) F. Heerwagen, l. c. p. 279.

2) W. Cassie, Phil. Trans. 1890. p. 1.

Ich habe vielfach nach Gründen gesucht, um die Abweichungen meiner Werthe von denen des Hrn. Heerwagen zu erklären; ich will noch bemerken, dass ich besonders bei tiefen Temperaturen eine sehr grosse Anzahl von Beobachtungsreihen durchgeführt habe, alle mit wesentlich dem gleichen Resultate. Der entgegengesetzte Gang von  $20^\circ$  abwärts, den ich leider aus Mangel an einem kalten Raum nicht durchführen konnte, würde

freilich obige Versuche noch wesentlich ergänzen. Von wirklicher Polarisation habe ich bei einer Stromwechselzahl von etwa 40 pro Secunde direct nichts wahrnehmen können; wesentlich höher zu gehen, liess leider die entschieden notwendige Constanz der Ausschläge nicht zu. Die Schwierigkeiten sind freilich so mannichfacher Art, dass jeder einzelne Punkt, wie etwa die gleichsam „latente“ Polarisation, wie sie Hr.

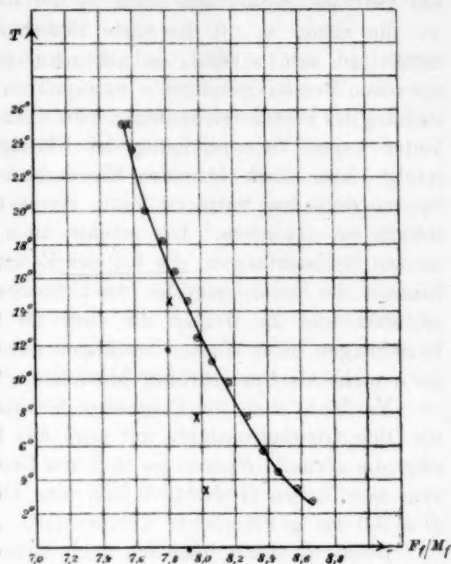


Fig. 3.

Heerwagen in Rechnung zieht, bei continuirlichen Versuchsreihen eine besondere genaue Untersuchung erheischen würde; ob Correctionen dieser Art die obige Curve *wesentlich* beeinflussen könnten, erscheint zwar zweifelhaft; ich gedenke aber doch noch gelegentlich darauf zurückzukommen. Was die Genauigkeit der angewandten Methode anlangt, so dürfte dieselbe schwerlich noch zu erhöhen möglich sein. In diesem Punkte muss sicherlich der neuen eleganten Nullmethode des Hrn. Heerwagen der Vorzug eingeräumt werden. Vielleicht ist indessen wenigstens ein Theil der bestehenden Differenzen

auf die verschiedenen Wassersorten zurückzuführen. Eine Variirung der Versuche auch nach dieser Richtung muss jedenfalls als wünschenswerth erscheinen.

Ich will nun noch kurz die Messungen von Dielectricitätsconstanten zweier Fettsäuren erwähnen. Was zunächst die *Essigsäure* von 99,3 Proc., vom specifischen Gewichte 1,051, anlangt, so zeigt dieselbe eine Dielectricitätsconstante  $K = 9,7$  bei  $18^\circ$ ; sie gehört also auch in die Reihe der Substanzen, wo die schon so oft discutierte Beziehung  $K = n^2$  gar nicht erfüllt zu sein scheint, sobald man fälschlicherweise<sup>1)</sup> aus optischen Brechungsindices  $n$  extrapoliren will. Bei der Untersuchung der Fettsäuren häufen sich die oben erwähnten Schwierigkeiten wegen Verunreinigung der Flüssigkeit ganz bedeutend infolge ihrer stark ätzenden Eigenschaften; die Bildung von Spuren fettsaurer Salze ist kaum vermeidlich und ihr Einfluss schwer zu eliminiren. Ich möchte auch aus diesem Grunde meinen Beobachtungen, die bei der Essigsäure ebenfalls einen Einfluss des Schmelzpunktes (des Eisessigs bei  $17^\circ$ ) anzudeuten schienen und die freilich die oben als möglich hingestellten Beziehungen beim Wasser bestätigen würden, vorerst durchaus noch nicht als beweiskräftig hinstellen.

Verdünt man die Essigsäure bis auf 95 Proc., so wächst die Dielectricitätsconstante auf etwa das Dreifache. — Ferner zeigt die normale *Buttersäure* (frei von Essig- und Capronsäure), vom specifischen Gewichte 0,959, eine Dielectricitätsconstante  $D = 3,0$  bei gewöhnlicher Temperatur.

Dieses Resultat habe ich noch mittels Capacitätsmessung nach der Lecher'schen Nullmethode<sup>2)</sup> mit Ruhmkorff-Schwingungen geprüft. Ich habe die Methode in der Weise variirt, um die Dickenmessungen der dielectrischen Schichten zu vermeiden, dass ich den Glaskasten vorher mit einer leicht verdampfenden Flüssigkeit von gut bestimmbarer Dielectricitätsconstante (Schwefelkohlenstoff) gleichsam aiche.

Die Formel

$$D = \frac{D'}{D' - \frac{\delta - \delta_1}{\delta - \delta_1'} (D' - 1)},$$

1) Vgl. H. Rubens, Wied. Ann. **45**. p. 256. 1892.

2) E. Lecher, Wied. Ann. **42**. p. 149. 1891.

worin  $D'$  diese bekannte Dielectricitätsconstante (Schwefelkohlenstoff, mit Flüssigkeitselectrometer bestimmt:  $D' = 2,63$ )  $\delta$ ,  $\delta_1'$ ,  $\delta_1$  die Plattendistanzen des compensirenden Mikrometercondensators bedeuten, je nachdem sich Luft, Schwefelkohlenstoff oder Buttersäure im Glaskasten befinden, gibt dann leicht die gesuchte Constante. Die Messungen, über deren nähere Ausführung ich auf meine Dissertation verweise, ergaben ein, mit dem obigen aus Kraftmessungen gewonnenen Werthe 3,0, übereinstimmendes Resultat.

München, Physik. Institut der Univ., Ende Juni 1893.



**10. Versuche über die  
Interferenz electricischer Wellen in der Luft; von  
Ignaz Klemenčič und Paul Czermak.**

(Aus d. Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. in Wien. Mathem.-naturw. Klasse, 101, Abth. IIa. Juli 1892, im Auszug mitgeth. von d. Hrn. Verf.)

(Aus d. physik. Institute d. k. k. Universität in Graz.)

Im Nachfolgenden werden einige Messungen beschrieben, welche sich auf die Beschaffenheit kurzer electricischer Wellen in der Luft beziehen. Als Erreger diente ein primärer Leiter, welcher nach den von Hertz in seiner Abhandlung „Ueber Strahlen electricischer Kraft“ gemachten Angaben verfertigt war. Zur Verstärkung des Effectes dienten zwei Hertz'sche Hohlspiegel. Für die genannte Erregerform bestimmte schon Hertz eine Wellenlänge von 66 cm, wobei er sich eines geradlinigen secundären Leiters oder Resonators bediente. Aus den bekannten Versuchen von Sarasin und de la Rive geht jedoch hervor, dass die beobachtete Wellenlänge vornehmlich von der Beschaffenheit des Resonators abhängt; es entsteht daher die Frage, wie gross die wirkliche Länge der Erregerwellen in diesem Falle ist und wie weit deren Bestimmung von der Form, resp. Grösse des Resonators beeinflusst wird.

Die Wellenlänge bildet ja gewissermassen eine Constante dieses vielgebrauchten Hertz'schen Apparates und eine abermalige Bestimmung derselben dürfte, wie gesagt, nach der Entdeckung der sogenannten multiplen Resonanz nicht ohne Interesse sein; dann aber ist auch eine quantitative Ausmessung der Vorgänge, wie sie der hier eingeschlagene Weg darbietet, nicht ohne Werth. Diese gestattet uns, einiges über die Dämpfung der Erregerwellen und über den Einfluss der Funkenstrecke auszusagen. Die Methode, welche hier zur Untersuchung der Wellen eingeschlagen wurde, war die der Interferenz zweier vom selben Erreger ausgehender Wellen, ein Verfahren, welches bekanntlich schon Hertz benutzt hat. In unserem Falle waren jedoch zwei metallische Planspiegel in

Benutzung. Die vom Erreger ausgehende electrische Welle wurde zum Theil an einem, zum Theil am anderen Spiegel reflectirt und schliesslich wurden beide Theile in der Brennpunktlinie eines Secundärhohlspiegels zur Interferenz gebracht. Durch die gegenseitige Stellung der beiden Planspiegel kann den interferirenden Wellen ein beliebiger Gangunterschied ertheilt werden. Diese Beobachtungsmethode erinnert an den Fresnel'schen Spiegelversuch; die Idee zu derselben rührt von unserem hochverehrten Lehrer Prof. Boltzmann her, der schon vor ungefähr zwei Jahren einige qualitative Interferenzversuche mit zwei Spiegeln gemacht hat.

Die Resonatoren<sup>1)</sup>, welche hier in Verwendung kamen, waren ausschliesslich in der schon (Wied. Ann. 45. p. 78) beschriebenen Weise verfertigt und hatten eine Breite von 5 cm. Die Länge derselben war die einzige Grösse, welche in verschiedenen Fällen variiert wurde.

Die Untersuchungsmethode mit dem Thermoelement hat sich gut bewährt; ihre Empfindlichkeit war auch bei einer Entfernung von 7 m zwischen den Plan- und Hohlspiegeln ausreichend. Wollte man die Genauigkeit der Messungen über die hier erreichte Grenze treiben, dann müsste man in erster Linie grössere Experimentirräume zur Verfügung haben, um den Einfluss der Zimmerwände und der daran befestigten Leiter zu eliminieren; dann könnte man auch die Empfindlichkeit des Thermoelementes steigern, was leicht durchzuführen wäre.<sup>2)</sup>

Die Resultate der Untersuchung sind kurz zusammengefasst folgende:

1. Jeder Resonatorlänge entspricht eine eigene Interferenz-

1) Obwohl bei den hier gebrauchten Secundärinductoren die Resonanz weniger mitspricht, wie bei den kreisförmigen, so wollen wir doch fortan den Ausdruck „Resonator“ brauchen, weil er in der letzteren Zeit allgemein üblich geworden ist.

2) Hier wurde für die Thermoelemente die Combination Platin-Patentnickel verwendet, welche eine thermoelectrische Kraft von 29 Mikrovolt pro 1° hat. Patentnickel-Eisen hat eine solche von 43 Mikrovolt und Constantan-Eisen sogar 51 Mikrovolt. Constantan ist bekanntlich eine neu eingeführte Kupfernicketlegirung (40 Proc. Ni. 60 Proc. Cu). Sie ändert ihren Widerstand mit der Temperatur beinahe gar nicht. (Zu beziehen bei Basse & Selve in Altena, Westphalen).

curve; doch bekommt man nur innerhalb gewisser Grenzen der Resonatorlängen Curven mit deutlich ausgeprägtem wellenförmigem Charakter, bei denen man von einer Wellenlänge sprechen kann. Diese Grenzen sind 90 und 40-cm (beide Resonatorhälften zusammen genommen); aus den innerhalb dieser Grenzen liegenden Interferenzcurven ergeben sich Wellenlängen von 70—40 cm, und zwar entspricht der grösseren Resonatorlänge auch die grössere Wellenlänge.

Bestimmt man die Intensität des Mitschwingens bei verschiedenen Resonatorlängen, so ergibt sich ein Maximum bei einer Resonatorlänge von 54 cm; die entsprechende Interferenzcurve besitzt eine Wellenlänge von 51,2 cm, welche als die den Erregerstrahlen eigenthümliche Wellenlänge anzusehen ist. Der Fehler dieser Bestimmung dürfte 5 Proc. nicht übersteigen.

2. Als obere Grenze für das logarithmische Decrement wurde bei einer Funkenstrecke von 3,3 mm der Werth 0,39 gefunden; verschiedene Umstände sprechen dafür, dass dasselbe kleiner ist, als die angegebene Zahl, sodass die Beobachtungen in diesem Falle mit denen von Bjerknes (Wied. Ann. 44. p. 74) recht gut harmoniren.

3. Die Grösse der Funkenstrecke des Primärerregers hat keinen Einfluss auf die Wellenlänge, wohl aber auf die Dämpfung, welche mit ihr wächst. Auch diese letzte Thatsache hat bekanntlich schon Bjerknes (l. c.) aus seinen Messungen abgeleitet.

#### Die Versuchsanordnung

Das Wesen der ganzen Anordnung ist aus Fig. 1 ersichtlich. Zwei Hertz'sche Hohlspiegel  $\Sigma_1$  und  $\Sigma_2$  (Höhe 2, Breite der Oeffnung 1,2, Tiefe 0,7 m) sind nebeneinander so aufgestellt, dass sich ihre Axen in einem Punkte  $r$  schneiden. In dem einen Spiegel  $\Sigma_1$  befindet sich der Erreger <sup>1)</sup>  $P$ , welcher

1) Hertz beschreibt in seiner Abhandlung „Ueber Strahlen electricer Kraft“ den Erreger wie folgt: Man denke sich einen cylindrischen Körper von 3 cm Durchmesser und 26 cm Länge, in der Mitte seiner Länge unterbrochen durch eine Funkenstrecke, deren Pole beiderseits durch Kugelflächen von 2 cm Radius gebildet werden. (Untersuchungen über die Ausbreitung der electricen Kraft, p. 184.) Die Dimensionen des hier verwendeten Erregers sind resp. 3,3, 27 und 2,2 cm.

seiner Form und seinen Dimensionen nach mit dem von Hertz benutzten nahezu übereinstimmte und ein Standardresonator  $S$ , welcher einen Vergleich der Beobachtungen bei verschiedener Wirksamkeit der Erregerfunken möglich machte. Die Enden dieses Resonators waren mit einem Hartmann-Wiedemann'schen Galvanometer verbunden. Das Inductorium  $R$  wurde von drei Accumulatoren betrieben; der Interruptor machte ungefähr 23 Unterbrechungen in der Secunde.

Im Hohlspiegel  $\Sigma_2$  ist der Resonator  $J$  aufgestellt, der zur Beobachtung der Interferenz diente.<sup>1)</sup> Der mittlere Theil blieb meistens bei allen Beobachtungen derselbe und nur die Länge wurde durch Anlöthen von 5 cm breiten Streifen aus Messingblech oder durch Abschneiden derselben passend variirt. Die Enden des im Resonator  $J$  befindlichen Thermo-

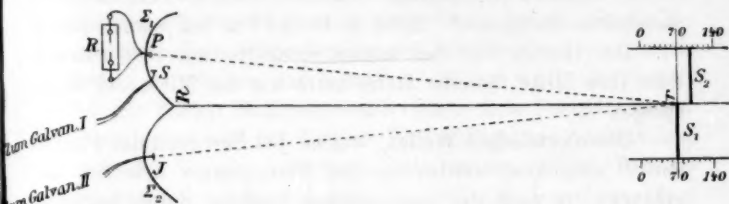


Fig. 1.

elementes waren mit einem Thomson-Carpentier-Galvanometer verbunden.

Die beiden Spiegel stossen bei  $R$  zusammen. Die Linie  $Rr$  soll die Mittellinie heissen. Parallel zu der Mittellinie und zu beiden Seiten derselben war am Fussboden eine auf Pappendeckel gezeichnete Scala (Abstand zweier Striche = 2 cm) so

1) In einigen früheren Fällen („Ueber die Untersuchung electrischer Schwingungen mit Thermoelementen“, diese Sitzungsber. **99**. 1890, und „Ueber die Reflexion von Strahlen electrischer Kraft an Schwefel- und Metallplatten“, diese Sitzungsber., **100**. 1891) waren beide Resonatoren mit demselben Galvanometer verbunden, und es wurde nacheinander die Summe und Differenz des Effectes beobachtet. Da sich die Wirksamkeit der Funken oft rasch ändert, so ist es besser, jeden Resonator mit einem eigenen Galvanometer zu verbinden und gleichzeitig abzulesen. Dies erfordert allerdings zwei Beobachter; die Genauigkeit wird jedoch wesentlich erhöht.

befestigt, dass die Verbindungslinie der beiden 70 Striche der Theilung mit einer durch  $r$  gelegten zur Mittellinie senkrechten Geraden zusammenfiel. Längs dieser Scala konnten zwei Planspiegel verschoben werden; waren beide auf denselben Scalentheil eingestellt, so stiessen die einander zugekehrten Seiten nahezu in einer durch die Mittellinie gelegten Verticale zusammen. Behufs leichter Verschiebbarkeit der Spiegel waren die Füsse ihres Holzgestelles mit Rollen versehen.

Es kamen zwei Spiegelpaare von verschiedener Dimension zur Verwendung.

1. Kleines Spiegelpaar. Jeder Spiegel war verfertigt aus einer mit Stanniol überzogenen Glasplatte, die von einem Holzgestell getragen wurde. Höhe 1,3, Breite 0,7 m bei jedem Spiegel.

2. Grosses Spiegelpaar. Ebenes, dünnes Zinkblech mit passendem Holzgestell. Höhe 2, Breite 1 m bei jedem Spiegel.

Das Gestell war bei beiden Spiegelpaaren so construirt, dass ihre Mitte dieselbe Höhe hatte wie die Mitte der Hohlspiegel.

Die electrischen Wellen, welche bei Erregung der Funken von  $P$  ausgehen, werden an den Planspiegeln reflectirt und gelangen, je nach der gegenseitigen Stellung dieser letzteren, im Hohlspiegel  $\Sigma_2$  mit einem Gangunterschiede an und interferiren dort in ihrer Wirkung auf den Resonator  $J$ . Bei den Versuchen wurde stets der eine Planspiegel beim Theilstrich 70 belassen, und der andere längs der Scala verschoben und der Ausschlag am Thomson-Carpentier-Galvanometer bei verschiedenen Stellungen des beweglichen Spiegels beobachtet. Man findet, dass die Ausschläge bald grösser, bald kleiner sind, je nach dem Gangunterschiede der interferirenden Strahlen. Die Beobachtungen, graphisch dargestellt, liefern eine Curve, welche mehrere Wellenlängen umfasst.

Die Erregung der Funken dauerte in jedem Falle gerade so wie bei früheren, von einem von uns beschriebenen Versuchen <sup>1)</sup> 10 Sec. lang und konnte vom Beobachtungsstuhle aus bewirkt werden. Die Notirung der Ausschläge geschah ebenfalls in der gleichen Weise wie bei früheren Messungen.

1) Klemenčič, Wien. Sitzungsber. 99. 1890 und 100. 1891.

## Zur Theorie der Versuche.

Wir nehmen an, dass die vom Erreger ausgehende Schwingung eine gedämpfte Sinusschwingung von der Form

$$y = A e^{-at} \sin at$$

ist. Wir wollen ferner annehmen, dass wir es mit einem aus dem Primärhohlspiegel austretenden Parallelstrahl zu thun haben und dass die Verschiebungen des einen Planspiegels gegen den anderen, parallel zur Mittellinie, im Verhältnisse zur Entfernung  $Pr$  resp.  $Jr$  klein sind. Die zwei letzten Annahmen sind in Wirklichkeit nicht vollkommen erfüllt; ein Umstand, der sich insbesondere bei der Berechnung des logarithmischen Decrements bemerkbar macht.

Unter obigen Umständen fällt die Erregerwelle zu gleichen Theilen auf die beiden Planspiegel, und die beiden Theile interferiren dann in der Brennpunktlinie des Secundärhohlspiegels  $\Sigma_2$ . Ist der bewegliche Planspiegel gegen den fixen um  $z$  cm nach rückwärts verschoben und bezeichne ich mit  $x$  den Gangunterschied der beiden Strahlen, ferner mit  $v$  ihre Fortpflanzungsgeschwindigkeit und mit  $\lambda$  deren Wellenlänge und beachte ich, dass es sich bei der Interferenz nur um die relative Phasenverschiebung handelt, so kann ich mir den Interferenzeffect durch das Zusammenwirken der beiden Schwingungen

$$(1a) \quad y_1 = A e^{-\frac{\gamma}{T} t} \sin \frac{2\pi t}{T}$$

und

$$(1b) \quad y_2 = A e^{-\frac{\gamma}{T} \left(t + \frac{x}{v}\right)} \sin \frac{2\pi}{T} \left(t + \frac{x}{v}\right)$$

entstanden denken.  $\gamma$  und  $T$  bedeuten resp. das log. Decr. und die Schwingungsdauer. Die resultirende Bewegung lässt sich in bekannter Weise darstellen durch die Gleichung

$$(2) \quad y = A C e^{-\frac{\gamma}{T} t} \sin \left( \frac{2\pi t}{T} + q \right),$$

wo

$$C^2 = 1 + e^{-\frac{2x}{\lambda} \gamma} + 2 e^{-\frac{x}{\lambda} \gamma} \cos \frac{2\pi x}{\lambda}, \quad \text{tg } q = \frac{e^{-\frac{x}{\lambda} \gamma} \sin \frac{2\pi x}{\lambda}}{1 + e^{-\frac{x}{\lambda} \gamma} \cos \frac{2\pi x}{\lambda}}$$

Für unseren Resonator ist jedoch diese resultirende Bewegung nicht allein maassgebend. Sobald die beiden Planspiegel gegeneinander verschoben sind, trifft der eine Theil der Welle früher beim Resonator ein, als der andere; zunächst wirkt also auf den Resonator nur die eine Schwingungsbewegung ein; dann erst tritt die Interferenzwirkung auf. Wenn wir noch beachten, dass wir eine Wärmewirkung beobachten, und dass diese proportional ist dem Quadrate von  $y$ , so können wir die beobachtete Interferenzcurve als das Resultat folgender Vorgänge betrachten. Vom Beginne der Zeitzählung bis  $t = x/v$  wirkt nur ein Strahl; diese Schwingungsbewegung ist dargestellt durch die Gleichung (1a). Von  $t = x/v$  bis  $t = \infty$  wirkt aber die Interferenz beider Strahlen, repräsentirt durch die Gleichung (2). Die Erwärmung des Thermoelementes und folglich die Grösse des Galvanometerausschlages ist gegeben durch die Summe beider Wirkungen; wir können daher den Werth des Galvanometerausschlages  $\alpha$  durch folgende Gleichung darstellen:

$$(3) \quad \alpha = \int_0^{x/v} A^2 e^{-\frac{2\gamma t}{T}} \sin^2 \frac{2\pi t}{T} dt + \int_0^{\infty} A^2 C^2 e^{-\frac{2\gamma t}{T}} \sin^2 \left( \frac{2\pi t}{T} + \varphi \right) dt.$$

Zwischen die beiden Theile der Gleichung ist ohne weiteres das Gleichheitszeichen gesetzt worden, da man ja der Constanten  $A$  in diesem Falle einen anderen Werth beilegen kann, wie im früheren. Das zweite Integral muss man zwischen den Grenzen 0 und  $\infty$  nehmen, wie man aus dem Grenzfalle für sehr grosse  $x$  leicht ersieht, wo der Werth des zweiten Integrals dem des ersten gleich sein muss, nachdem wir ja voraussetzen, dass sich der Strahl ungeschwächt fortpflanzt.

Nun ist

$$\begin{aligned} \int_0^{x/v} A^2 e^{-\frac{2\gamma t}{T}} \left[ \sin^2 \frac{2\pi t}{T} \right] dt &= \frac{A^2 T}{4\gamma} \left( 1 - e^{-\frac{2\gamma x}{\lambda}} \right) \\ &- \frac{A^2 T}{8\pi} \left[ \frac{1}{1 + \frac{\gamma^2}{4\pi^2}} \left\{ e^{-\frac{2\gamma x}{\lambda}} \left( \sin \frac{4\pi x}{\lambda} - \frac{\gamma}{2\pi} \cos \frac{4\pi x}{\lambda} \right) + \frac{\gamma}{2\pi} \right\} \right] \end{aligned}$$



$$\int_0^x A^2 C^2 e^{-\frac{2\gamma t}{T}} \sin^2 \left( \frac{2\pi t}{T} + \varphi \right) dt$$

$$= \frac{A^2 C^2 T}{4\gamma} + \frac{A^2 C^2 T}{8\pi} \left[ \frac{1}{1 + \frac{\gamma^2}{4\pi^2}} \left( \sin 2\varphi - \frac{\gamma}{2\pi} \cos 2\varphi \right) \right].$$

Die zweiten Glieder rechts vom Gleichheitszeichen können bei nicht zu grossen Werthen von  $\gamma$  gegenüber den ersten vernachlässigt werden. Dies trifft in unserem Falle zu; wir haben also:

$$(4) \quad \alpha = \frac{A^2 T}{4\gamma} \left( 1 - e^{-\frac{2\gamma x}{\lambda}} + C^2 \right).$$

Daraus ergeben sich folgende Specialfälle:

$$\begin{array}{ll} x = 0 & \alpha_1 = \frac{A^2 T}{4\gamma} \cdot 4 \\ x = \frac{\lambda}{2} & \alpha_2 = \frac{A^2 T}{4\gamma} \left( 2 - 2e^{-\frac{\gamma}{2}} \right) \\ x = \lambda & \alpha_3 = \frac{A^2 T}{4\gamma} \left( 2 + 2e^{-\gamma} \right) \\ x = \frac{n\lambda}{2} & \alpha_n = \frac{A^2 T}{4\gamma} \left( 2 \pm 2e^{-\frac{n}{2}\gamma} \right). \end{array}$$

Es folgt nun leicht:

$$\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_3 - \alpha_2} = \frac{1 + e^{-\frac{\gamma}{2}}}{e^{-\frac{\gamma}{2}} + e^{-\gamma}} = e^{\frac{\gamma}{2}}.$$

Diese Formel kann zur Berechnung von  $\gamma$  dienen.

Die beobachteten Curven sind obigen Erörterungen gemäss keine reinen Interferenzcurven; sie weichen von solchen um so mehr ab, je grösser die Dämpfung ist. Eine reine Interferenzcurve würde man erhalten, wenn man den Resonator erst von dem Moment an wirksam machen könnte, wo ihn auch die zweite Welle erreicht. Dies ist wohl bei electricischen Schwingungen unmöglich. Messungen über die Interferenz electricischer Wellen gestalten sich also wegen der Dämpfung wesentlich anders, als solche von Schall- und Lichtwellen.

Die Formel (4) sagt auch, dass die Minima und Maxima der aufgenommenen Curve nicht mit den Gangunterschieden  $x = 0, \lambda/2, \lambda$  etc. zusammenfallen. Auf die Bestimmung der

Wellenlänge hat dies keinen Einfluss, da alle Maxima und Minima um gleichviel verschoben erscheinen. Bei der Berechnung von  $\gamma$  macht man jedoch einen, wenn auch sehr kleinen Fehler, wenn man die Maxima und Minima der Interferenzcurve nimmt und  $\gamma$  nach der Formel (5) berechnet.

In Wirklichkeit ist der aus dem Hohlspiegel tretende Strahl kein Parallelstrahl; die Energie nimmt längs der Axe desselben ab. Ferner betrug die grösste Entfernung zwischen den Brennpunkten und dem Durchschnittspunkte der Axen nur 7 m, während der bewegliche Spiegel manchmal um mehr als 0,5 m verschoben wurde. Unter diesen Umständen wird aber ein Theil des am hinteren Spiegel reflectirten Strahles vom vorderen aufgehalten und gelangt nicht zum Secundärhohlspiegel. Beide Thatfachen bewirken, dass der vom hinteren Spiegel reflectirte Strahl um so mehr geschwächt erscheint, je weiter die Planspiegel auseinander sind. Ueberdies kommt noch Folgendes in Betracht. Eine Parallelverschiebung des beweglichen Spiegels, wie sie hier stattgefunden hat, bleibt nur für einen Parallelstrahl correct; in allen anderen Fällen müsste der bewegliche Spiegel in jeder Stellung erst richtig orientirt werden. Eine theilweise Schätzung der Grösse der angeführten Einflüsse könnte durch Rechnung gefunden werden, wenn hier nicht noch eine Erscheinung mitspielen würde, nämlich die Beugung, welche bei der Grösse der auftretenden Wellen sicher vorhanden ist; wir haben daher versucht, den Einfluss dieser störenden Momente in einem Falle experimentell zu prüfen.

Bei der Versuchsmethode, welche Hertz zur Beobachtung der Interferenz angewendet hat, fallen einige der oben erwähnten Störungen weg; dafür aber bietet der hier eingeschlagene Weg in anderer Beziehung Vortheile. So wird durch die Möglichkeit der Anwendung eines Secundärhohlspiegels die Empfindlichkeit ausserordentlich erhöht. Es ist auch sicher nicht ohne Werth, für die Beobachtung einer Erscheinung mehrere Methoden zu besitzen.

#### Resultate.

Die am Thomson-Carpentier-Galvanometer gemachten Ablesungen, welche die Interferenzwirkung messen, bezeichnen wir mit  $\alpha$ .

$D$  bedeutet die Entfernung von der Brennpunktlinie eines Hohlspiegels bis zum Kreuzungspunkte der Axen.

Die Stellung der beiden Planspiegel bei 70 nennen wir die Mittelstellung. Ein Planspiegel war immer in der Mittelstellung, der andere wurde nach vor- oder rückwärts verschoben. Die Verschiebung betrug meistens 4 cm, was einem Gangunterschiede von 8 cm entspricht. Bei der Aufnahme einiger Curven wurde die Stellung des Spiegels jedoch nur von 2 zu 2 cm geändert. Es sei noch bemerkt, dass bei allen Beobachtungen jeder Spiegel sowohl als fixer, und dann als beweglicher verwendet wurde. Aus den correspondirenden Ausschlägen wurde das Mittel genommen.

Die Funkenstrecke beim Erreger war gewöhnlich 3,3 mm, wenn sonst nichts darüber bemerkt wird.

a) Untersuchung des Einflusses der Spiegelgrösse und der Spiegeldistanz.

Um einen Einblick in die Grösse sowie die Art des Einflusses zu gewinnen, welchen die oben erwähnten störenden Momente insbesondere auf die Bestimmung der Wellenlänge ausüben, haben wir mit zwei Spiegelpaaren und bei zwei verschiedenen Distanzen beobachtet. Der Resonator hatte in allen diesen Fällen eine Gesamtlänge von 60 cm, das eingeschaltete Thermoelement einen Widerstand von 0,84 Ohm. Der bewegliche Spiegel wurde nach vorn bis zum Theilstrich 12, nach rückwärts bis 128 verschoben, was einem positiven oder negativen Gangunterschiede von ungefähr zwei Wellenlängen entspricht. Es wurde beobachtet mit dem grossen Spiegelpaar bei  $D = 7$  m und mit dem kleinen bei  $D = 7$  und 3,6 m. Aus den beiden vor und hinter der Mittelstellung liegenden Minimis ergab sich in allen drei Fällen dieselbe Wellenlänge; erst die letzten Maxima fielen nicht mehr übereinander. Die geringe Zahl der beobachteten Punkte liess allerdings nicht unterscheiden, ob nicht auch schon beim ersten Minimum ein kleiner Unterschied vorhanden war, der sich dann beim letzten Maximum in leicht erkennbarer Weise steigerte; auch ist es möglich, dass die störenden Ursachen viel rascher wachsen als  $D$ . Unter allen Umständen schien es mir rathsam, bei der Bestimmung der Wellenlänge nur die beiden ersten Minima heranzuziehen.

b) Ueber den Einfluss der Länge des Resonators auf die Intensität des Mitschwingens und auf die Beschaffenheit der Interferenzcurve.

Zu diesen Versuchen diente ein Resonator von 5 cm Breite und veränderlicher Länge. Das Thermoelement war sammt einem Theile der Messingstreifen zwischen Glasplatten gekittet. An die herausragenden Enden des Messingbleches wurden dann beliebig lange Messingstreifen angelöthet und durch Abschneiden mit der Scheere auf die gewünschte Länge gebracht. Beobachtungen mit Resonatoren von verschiedener Länge ergaben, dass sowohl die Wellenlänge als auch die Qualität der aufgenommenen Interferenzcurve von der Grösse des Resonators abhängt und dies war ja nach den Versuchen von Sarasin und de la Rive zu erwarten. Die multiple Resonanz erklärt sich nach Hertz, Poincaré und Bjerknes dadurch, dass die Schwingungen des Erregers sehr stark, die des Resonators jedoch nur schwach gedämpft werden. Bei der hier verwendeten Resonatorform kann man von einer schwachen Dämpfung nicht sprechen. Nimmt man an, dass der wesentliche Theil der Selbstinduction des Resonators in den Drähten des Thermoelementes sitzt (Länge 0,7, Dicke 0,005 cm, Wid. 1 Ohm) und zieht man zur angenäherten Berechnung dieser Grösse die bekannten Formeln herbei, so ergibt sich ein Werth des log. Decrements = 0,26. Hierzu kommt noch der Umstand, dass bei jeder Schwingung im Resonator ein Theil der Energie auf die zum Thermoelement führenden Leitungsdrähte übergeht, wodurch die Dämpfung ebenfalls vergrössert wird. Die Erscheinung muss also hier anders verlaufen, wie bei Sarasin und de la Rive.

Zunächst wurde die Intensität des Mitschwingens bei verschiedenen Resonatorlängen untersucht; dabei waren beide Spiegel stets in der Mittelstellung. Die grösste Länge war 140 cm und es schien mir nicht nothwendig, noch weiter zu gehen. Es ergab sich ein Maximum der Intensität bei einer Gesamtlänge des Resonators von 54 cm. Sodann wurden bei verschiedenen Längen des Resonators die entsprechenden Interferenzcurven aufgenommen und es zeigte sich, dass dieselben nur bei gewissen Längen eine deutliche Wellennatur besitzen. Für die Länge von 140 cm ist die Welle schon sehr schlecht



ausgeprägt; ebenso kann man bei 26 cm kaum mehr von einer genau bestimmten Wellenlänge sprechen. Aus den für das Mitschwingen gefundenen Daten glauben wir schliessen zu müssen, dass der Wellencharakter der Curven nur bei Resonatorlängen zwischen 90 und 40 cm deutlich ausgeprägt ist. Die entsprechenden Wellenlängen liegen etwa zwischen 70 und 40 cm, und zwar entspricht der grösseren Resonatorlänge auch die grössere Wellenlänge. Die Maxima und Minima liegen nicht bei allen Curven äquidistant; überhaupt erscheinen die Curven um so regelmässiger, je stärker das Mitschwingen, also je genauer die Abstimmung ist.

c) Bestimmung der Wellenlänge und des log. Decrements.

Die Versuche über die Intensität des Mitschwingens haben gelehrt, dass ein Maximum bei der Resonatorlänge von 54 cm

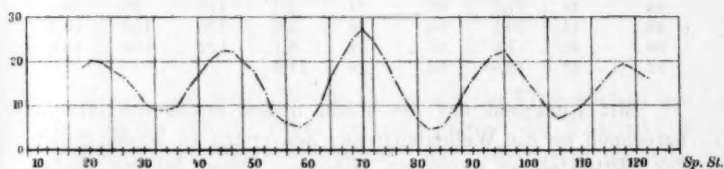


Fig. 2.

vorhanden ist. Bei dieser Länge fällt also die Dauer der Eigenschwingung des Resonators mit jener des Erregers zusammen und aus der entsprechenden Interferenzcurve muss sich die wahre Wellenlänge des Erregers ergeben. Ebenso lässt sich daraus der Werth des log. Decrements ableiten; doch ist der gewonnene Werth nur als eine obere Grenze anzusehen; der richtige Werth dürfte etwas kleiner sein. Die Ursache davon liegt in den schon besprochenen störenden Umständen.

Mit einem Resonator von 54 cm Länge haben wir nun eine Interferenzcurve von 2 zu 2 cm bei positiven und negativen Gangunterschieden aufgenommen. Die Tabelle I enthält die beobachteten Daten und in Fig. 2 sind dieselben graphisch dargestellt. Der Verlauf der Curve ist sehr regelmässig, was zugleich beweist, dass sich das hier angewendete Beobachtungsverfahren zu quantitativen Messungen sehr gut eignet.

*Sp. St.* bedeutet: Stellung des beweglichen Spiegels.  
*G. U.*: Gangunterschied.

Tabelle I.

Sp. St.	G. U. in cm	$\alpha$	Sp. St.	G. U. in cm	$\alpha$	Sp. St.	G. U. in cm	$\alpha$
18	-104	17,7	54	-32	8,3	90	40	15,2
20	100	20,3	56	28	5,7	92	44	18,7
22	96	19,4	58	24	5,2	94	48	21,1
24	92	17,7	60	20	7,0	96	52	21,6
26	88	15,5	62	16	10,6	98	56	19,0
28	84	12,8	64	12	15,4	100	60	16,0
30	80	10,1	66	8	20,3	102	64	12,7
32	76	8,7	68	4	23,8	104	68	9,6
34	72	8,4	70	0	26,0	106	72	7,4
36	68	9,7	72	+ 4	24,0	108	76	8,2
38	64	12,9	74	8	20,4	110	80	9,6
40	60	15,8	76	12	16,0	112	84	12,4
42	56	19,7	78	16	11,2	114	88	15,5
44	52	21,8	80	20	6,8	116	92	18,4
46	48	21,7	82	24	4,7	118	96	19,5
48	44	20,1	84	28	5,0	120	100	18,7
50	40	17,6	86	32	8,1	122	104	16,6
52	36	12,5	88	36	11,3			

Mit Rücksicht auf die schon früher erwähnten Gründe berechnen wir die Wellenlänge aus den ersten zu beiden Seiten der Mittelstellung gelegenen Minimis. Diese Minima finden wir allerdings nur durch Interpolation bei den Spiegelstellungen 57,2 und 82,8. Dies ergibt eine Wellenlänge von 51,2 cm. Die Bestimmung ist wahrscheinlich mit einem Fehler behaftet, doch glauben wir nicht, dass dieser Fehler mehr wie 5 Proc. nach der einen oder anderen Seite ausmacht. Die Länge des Erregers beträgt 27 cm, sie stimmt also nahezu mit der halben Wellenlänge überein, was dafür spricht, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der electrischen Wellen in der Luft und längs eines in Luft befindlichen Metalls gleich gross ist.

Zur Berechnung des logarithmischen Decrements nehmen wir das Stück der Curve, welches den Spiegelstellungen 70 bis 122 entspricht, weil in diesem Theile alle störenden Ursachen das log. Decrement zu gross erscheinen lassen und wir bekommen den Mittelwerth 0,39 als obere Grenze, wobei wir der Berechnung die Formel 5 zu Grunde gelegt haben. Dieser Werth ist der natürliche Logarithmus des Verhältnisses



zweier in demselben Sinne aufeinander folgender Schwingungsbögen.

Die Bestimmung des log. Decrements ergibt also auch für diese Form des Erregers einen ähnlichen Werth, wie ihn Bjerknes (l. c.) oder Perot<sup>1)</sup> gefunden haben.

d) Einfluss der Funkenstrecke auf die Wellenlänge und das log. Decrement.

Um diesen Einfluss kennen zu lernen, haben wir drei Interferenzcurven für die Spiegelstellungen zwischen 70 und 122 von 2 zu 2 cm, und zwar bei den Funkenstrecken 2,2, 3,3 und 5,0 mm aufgenommen. Bei 8 mm Funkenstrecke haben wir nur die Maxima und Minima, und speciell die Lage des letzten Maximums, genauer bestimmt.

Es ergeben sich folgende Mittelwerthe für die log. Decremente  $\gamma$ :

Funkenstrecke	$\gamma$
2,2 mm	0,50?
3,3 —	0,39
5,0 —	0,42
8,0 —	0,52

Neben den ersten Werth haben wir ein Fragezeichen gesetzt, da wir ihn für etwas unsicher halten; die Wirksamkeit der Funken war hier sehr gering, und daher sind grössere Beobachtungsfehler nicht ausgeschlossen. Die übrigen Werthe zeigen deutlich ein Anwachsen der Dämpfung mit zunehmender Grösse der Funkenstrecke.

Eine Abhängigkeit der Wellenlänge von der Grösse der Funkenstrecke kann man nicht erkennen. In den drei ersten Fällen haben die letzten Maxima alle dieselbe Lage, nur bei der grössten Funkenstrecke ist dieses etwas im Sinne einer längeren Welle verschoben; doch ist diese Verschiebung so unbedeutend, dass man daraus kaum auf einen diesbezüglichen Einfluss schliessen darf.

Zum Schlusse möge noch Folgendes bemerkt werden. Die Erregerfunken sind bekanntlich manchmal mehr, dann wieder weniger wirksam. Es kann vorkommen, dass man bei derselben Spiegelstellung Ausschläge bekommt, die im Verhältniss von 1 zu 2 stehen.

1) Perot, Compt. rend. 114. p. 165. 1892.



Die verschiedene Wirksamkeit der Erregerfunken kann nun nicht darin liegen, dass wir es mit verschiedenen gedämpften Schwingungen zu thun haben. Wäre dies der Fall, dann könnten die Interferenzcurven nicht die Regelmässigkeit aufweisen, welche sie thatsächlich besitzen; die reducirten Ausschläge würden je nach der Wirksamkeit der Funken verschieden gross ausfallen. Es muss angenommen werden, dass der Verbrauch der Energie bei der Herstellung der gut leitenden Bahn für die Activität der Funken maassgebend ist.

11. *Notiz über die secundären Wärmen galvanischer Elemente; von Hans Jahn.*

In dem mir soeben zugehenden dritten Hefte des 49. Bandes (p. 564 ff.) dieser Annalen beschreibt Hr. Franz Streintz einige calorimetrische mit Secundärelementen ausgeführte Versuche, die ihn zu einer Kritik meiner älteren mit nicht polarisirenden Elementen durchgeführten Untersuchung<sup>1)</sup> veranlassen.

Diese Kritik gibt mir die erwünschte Gelegenheit, eine kleine Berichtigung der damals veröffentlichten Zahlen nachzutragen, die durch zwei Umstände bedingt ist. Bei der Berechnung der in dem gesammten Stromkreise entwickelten Wärmemenge wurde für das Wärmeäquivalent der Energieeinheit der Werth

0,2394

eingesetzt. Derselbe ist, wie inzwischen von Dieterici und mir durchgeführte Versuche ergeben haben, etwas zu hoch. Meine letzten Versuche ergaben den Werth

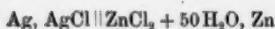
0,2362.

Ferner ist die frühere Berechnung mit Ausnahme der für das Daniell'sche Element erhaltenen Resultate mit einem Fehler behaftet wegen Ungenauigkeit der Zeitbestimmung: Der Strom war nicht 60, sondern 61 Minuten geschlossen.

Danach stellen sich die Resultate der Versuche wie folgt:

$\text{Cu, Cu(C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \parallel \text{Pb(C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, \text{Pb}$	
Gesamtwärme	17,561 Cal.
	17,505 „
Mittel	17,533 Cal.
Stromwärme	21,684 „
sec. Wärme	- 4,151 „ berechnet - 4,784 Cal.
$\text{Ag, AgCl} \parallel \text{ZnCl}_2 + 100\text{H}_2\text{O, Zn}$	
Gesamtwärme	52,084 Cal.
	52,008 „
Mittel	52,046 Cal.
Stromwärme	46,907 „
sec. Wärme	+ 5,139 „ berechnet + 5,082 Cal.

1) Vgl. Wied. Ann. 28. p. 21. 1886.



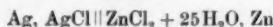
Gesamtwärme 48,901 Cal.

48,924 "

Mittel 48,913 Cal.

Stromwärme 46,293 "

sec. Wärme + 2,620 " berechnet + 2,609 Cal.



Gesamtwärme 47,035 Cal.

46,937 "

Mittel 46,986 Cal.

Stromwärme 44,332 "

sec. Wärme + 2,654 " berechnet + 2,51 Cal.



Gesamtwärme 39,611 Cal.

39,917 "

Mittel 39,764 Cal.

Stromwärme 38,276 "

sec. Wärme + 1,488 " berechnet + 1,326 Cal.

Der Einfluss dieser Correctur auf die Werthe ist kein bedeutender, immerhin ist es erfreulich, dass die Uebereinstimmung zwischen der Theorie und der Erfahrung dadurch nicht verschlechtert, sondern eher verbessert wird.

Was nun den ersten von Hrn. Streintz erhobenen Einwand anbelangt, dass es kein glücklicher Gedanke war, die Gesamtwärme zu messen und durch Subtraction der mit Hülfe der electromotorischen Kraft berechneten Stromwärme von der gemessenen Gesamtwärme die secundäre Wärme zu ermitteln, so pflichte ich Hrn. Streintz bei, dass es immer besser ist, eine Differenz direct zu messen, als sie durch Subtraction zweier mit Versuchsfehlern behafteten Grössen zu berechnen. Es kommt nur darauf an, was man bei einer Experimentaluntersuchung anstrebt. Mir lag damals in erster Linie daran, die Gesamtwärme der Elemente möglichst genau festzustellen, um mir ein Urtheil darüber zu bilden, wie weit dieselbe mit der auf den thermochemischen Daten berechneten übereinstimmt oder nicht. Da sich im übrigen mit Hülfe dieser Gesamtwärme die secundäre Wärme mit vollkommen ausreichender Genauigkeit berechnen liess, so glaubte ich von einer weiteren Bestimmung derselben Abstand nehmen zu können. Vergleiche ich die von mir für die vier letzten, der Bedingung der Reversibilität am vollkommensten genügenden

Elemente erhaltenen Resultate mit denen von Hrn. Streintz, so kann ich kein wesentliches Uebergewicht der letzteren erkennen. Man kann eben offenbar die notorischen Mängel einer Methode durch besonders sorgfältiges Arbeiten compensiren, und Hr. Streintz hätte gewiss mit seiner Methode genauere Resultate gewonnen, wenn er sein Calorimeter glücklicher eingerichtet hätte.<sup>1)</sup>

Gewichtiger ist der zweite Einwand, den Hr. Streintz erhebt, und der, falls er begründet wäre, wohl die aus meinen Versuchen gezogenen Schlüsse verdächtigen könnte, dass denselben nämlich „die stillschweigende Annahme“ zu Grunde liege, die von mir untersuchten Elemente seien polarisationsfrei. Es war das aber durchaus keine stillschweigende Annahme, sondern eine durch Erfahrung gewonnene Einsicht, da die sämmtlichen von mir zur Prüfung des v. Helmholtz'schen Satzes herangezogenen Elemente *unmittelbar nach dem Oeffnen des Stromes genau dieselbe electromotorische Kraft zeigten, wie vor dem Schliessen des Stromes.*

Jede Combination, die dieser Bedingung nicht genügte, wurde von vornherein verworfen.

Zum Beweis hierfür führe ich die folgenden meinen damaligen Versuchsbüchern wahllos entnommenen Daten an:

	vor dem Stromdurchgang	nach dem Stromdurchgang
Daniell'sches Element	1,0942 Volt	1,0982 Volt
Cu, Cu(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>    Pb(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , Pb	0,47847 „	0,47547 „
Ag, AgCl    ZnCl <sub>2</sub> + 100 H <sub>2</sub> O, Zn	1,0326 „	1,0307 „
Ag, AgCl    ZnCl <sub>2</sub> + 50 H <sub>2</sub> O, Zn	1,0196 „	1,0164 „
Ag, AgBr    ZnBr <sub>2</sub> + 25 H <sub>2</sub> O, Zn	0,84237 „	0,83815 „
etc.		

An der strengen Gültigkeit des aus den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik abgeleiteten Satzes von v. Helmholtz konnte kein Zweifel bestehen; die Frage war nur, ob es gelänge, Elemente ausfindig zu machen, die die Bedingung der Reversibilität mit genügender Annäherung erfüllen, um diesen Satz auf sie anwenden zu können. Ich habe die obigen

1) So ist es mir nicht erfindlich, wie Hr. Streintz die aus dem Kühlgefäß hervorragenden Theile des Instrumentes — also offenbar des Calorimeters — mit reinem Schnee „dicht gefüllt hat“.

Daten, die die Erfüllung dieser Bedingung für meine Elemente erweisen, in meiner Abhandlung nicht hervorgehoben, da ich meinte, man würde es als selbstverständlich ansehen, dass ich bei der experimentellen Prüfung eines nur für reversible Elemente gültigen Satzes, mich vor allen Dingen von der wenigstens angenäherten Reversibilität seiner Elemente überzeugt hätte.

Berlin, 25. Juni 1893.